

KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN
AN MODELLGLÄSERN FÜR
MITTELALTERLICHE
GLASZUSAMMENSETZUNGEN

von
Hans-Joachim Weigel

Erlangen 1980

1980 #206

KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN MODELLGLÄSERN FÜR MITTELALTERLICHE GLASZUSAMMENSETZUNGEN

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Hans-Joachim Weigel

Erlangen 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1980

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Oel

Prof. Dr. M. v. Heimendahl

Prof. Dr. O. Molerus

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	6
2.	DAS CHEMISCHE VERHALTEN VON GLAS GEGENÜBER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN	9
3.	PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN	14
3.1	Methodische Erwägungen	14
3.2	Probenherstellung	18
3.3	Quantitative Charakterisierung der hydrolytischen Beständigkeit der Modellgläser	18
3.3.1	Versuchsapparatur	18
3.3.2	Ergebnisse	20
4.	DURCHFÜHRUNG DER BEWITTERUNGSVERSUCHE	25
4.1	Apparatur zur künstlichen Bewitterung von Glasscheiben	25
4.2	Versuchsbedingungen	28

5.	UNTERSUCHUNGEN ZUR PHASENANALYSE MIT DEM RÖNTGENDIFFRAKTOMETER	32
5.1	Identifizierung der Reaktions- produkte	32
5.2	Qualitative Beschreibung des Korrosionsverlaufs	33
5.3	Zusammenhang zwischen Schadstoff- kombination und Reaktionsprodukten	36
5.4	Zeitlicher Verlauf der Korrosion	42
5.5	Wasserhaltige Calciumsilicatphasen (CSH-Phasen)	43
5.6	Interpretation der Ergebnisse der Röntgenanalysen	45
5.6.1	SO ₂ - und CO ₂ -Löslichkeit in Wasser	45
5.6.2	Bewitterung mit CO ₂	51
5.6.3	Bewitterung mit SO ₂ und CO ₂	52
6.	UNTERSUCHUNGEN MIT DER INFRAROT- REFLEXIONSSPEKTROSKOPIE	57
6.1	Untersuchungsmethode	57
6.2	IRR-Spektren von Silicatgläsern	60
6.3	IRR-Spektren der bewitterten Glasproben	63
6.4	Deutung der IRR-Spektren	73
6.4.1	Unbehandelte Oberflächen	73
6.4.2	Korrodierte Oberflächen	84
7.	QUANTITATIVE CHARAKTERISIERUNG DER KORROSION	90

8.	MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER GLASOBERFLÄCHEN	93
9.	ZUSAMMENFASSUNG	96
10.	AUSBLICK	99
11.	LITERATURVERZEICHNIS	101
12.	ANHANG	106

Verzeichnis der Abbildungen,
Tabellen und Übersichtstafeln
Danksagung
Lebenslauf

1. EINLEITUNG

In den letzten beiden Jahrzehnten entwickelte sich die Pflege und Erhaltung romanischer und gotischer Kirchenfenster zu einem Problem wachsender Dringlichkeit. Schon im 17. Jahrhundert fiel ein großer Teil dieser wertvollen Zeugnisse deutscher Kultur der Barockisierung vieler Kirchen zum Opfer. Heute droht dem mühsam erhaltenen Rest ein rasches Ende durch schädigende Umwelteinflüsse.

In vielen Fällen sind die Gläser an der Außenseite von einer millimeterstarken Schicht bedeckt, die einfallendes Licht stark absorbiert, so daß es häufig unmöglich ist, das Dargestellte zu erkennen. Die Korrosionsschicht besteht zum größten Teil aus Sulfaten; Karbonate werden nur vereinzelt nachgewiesen. Aus diesem Grund hält man den gemeinsamen Angriff von Schwefeldioxid und Wasserdampf für die Hauptursache des in jüngerer Vergangenheit immer rascher fortschreitenden Verfalls alter Kirchenfenster, zumal gleichzeitig die SO_2 -Konzentration in der Luft stark angestiegen ist.

Über den Angriff atmosphärischer Verunreinigungen auf Glas existieren nur wenige Arbeiten. Die moderne Entwicklung hat zu Glaszusammensetzungen von so guter chemischer Resistenz geführt, daß die Reaktionen zwischen Glas, Wasserdampf und gasförmigen Schadstoffen unter normalen Bedingungen bisher nicht von großem technischen Interesse waren.

Dagegen findet man in der Literatur über den Angriff saurer und basischer Lösungen auf die verschiedensten Gläser eine Vielzahl von Arbeiten. Darin wurde der Verlauf der Alkali- und Erdalkaliextraktion in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung, von der Dauer des Angriffs, vom pH-Wert der Lösung, von der Temperatur, von der Beschaffenheit des Probenmaterials usw. untersucht. Die Reaktionen, die zur Zerstörung des Glases führen, sind durch diese Untersuchungen weitgehend geklärt.

Aufbauend auf den Ergebnissen, die beim Angriff wässriger Lösungen gewonnen wurden, befaßte sich die vorliegende Arbeit mit den folgenden Problemen:

- Entwicklung eines Kurzzeittests zur Bewitterung von Glas mit SO_2 und CO_2 in feuchter Atmosphäre
- Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Folgen der natürlichen Bewitterung
- zerstörungsfreie Charakterisierung des Korrosionsfortschritts mit der IR-Reflexionsspektroskopie

Die Hauptmerkmale der Zusammensetzung mittelalterlicher Gläser sind ihr geringer SiO_2 -Gehalt und die Verwendung von Kaliumkarbonat als Flußmittel. Da die Einflüsse auf die chemische Beständigkeit von Glas von einer Vielzahl von Komponenten, die mit den Hauptbestandteilen SiO_2 , K_2O und CaO in den Versatz eingebracht wurden, nicht genügend bekannt ist, wurden für die vorliegenden Untersuchungen Modellgläser erschmolzen, die nur aus diesen drei Oxiden bestanden. Durch eine systematische Variation der Anteile konnte das Hauptgebiet der mittelalterlichen Gläser im

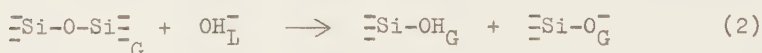
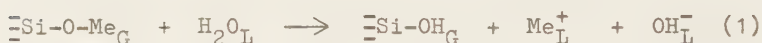
System $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O}$ mit vier Modellglaszusammensetzungen abgedeckt werden. Zur Kontrolle wurde auch ein originales mittelalterliches Glas in die Untersuchungen einbezogen.

2. DAS CHEMISCHE VERHALTEN VON GLAS GEGENÜBER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

Neben der Lichtdurchlässigkeit ist die große chemische Beständigkeit von Glas eine der wichtigsten Eigenschaften dieses Materials. Trotzdem ist stets dort mit Veränderungen der Glasoberfläche zu rechnen, wo diese mit Flüssigkeiten in Berührung kommt. Besondere Bedeutung hat dabei das Wasser als häufig verwendetes Lösungsmittel und durch seine Allgegenwart als Luftfeuchtigkeit. Gläser bestehen in der Regel aus einer größeren Anzahl von Erdalkali-, Alkali- und Metalloxiden, die in ein Netzwerk aus SiO_2 eingebaut sind. Die einzelnen Komponenten zeigen unterschiedliches Verhalten beim Einwirken von wässrigen Lösungen, das sowohl von der Glaszusammensetzung als auch von der Protonenkonzentration der Lösung bestimmt wird. Zu diesem Problemkreis existiert eine umfangreiche Literatur; in diesem Zusammenhang sei auf die Bibliographien von Beattie (1952) (1) und Godron (1976) (15) hingewiesen. Die Schwerpunkte der bisherigen Arbeiten liegen in der Aufklärung der Korrosionsmechanismen und der Entwicklung mathematischer Modelle zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der chemischen Reaktionen.

Beim Angriff wässriger Lösungen auf Glas spielt die Konzentration der Wasserstoffionen eine entscheidende Rolle. Bei pH-Werten zwischen 0 und 7 findet vorwiegend ein Austausch der Alkaliionen des Glases gegen die Protonen der Lösung (Gleichung 1) statt.

Dabei bleibt das SiO_2 -Netzwerk erhalten; die Löslichkeit der Kieselsäure in diesem pH-Bereich ist außerordentlich klein. Werden die ausgelaugten Oxide nicht aus der Lösung entfernt, erhöht sich die Basizität im Lauf der Zeit, was zu einer Änderung des Verhaltens der Reaktionspartner führt: bei ausreichender Konzentration brechen die Hydroxylionen die Silicium-Sauerstoffbindungen auf, das Netzwerk wird zerstört (Gleichung 2 u. 3). Formal läßt sich der Angriff wäßriger Lösungen folgendermaßen darstellen (17):



G = Glas, L = Lösung

Die Verschiedenheit der zwei Reaktionsmechanismen spiegelt sich in den Zeitabhängigkeiten wieder, mit denen Alkaliextraktion und Netzwerkauflösung beschrieben werden können. Der Ionenaustausch ist ein Diffusionsprozeß; unter Voraussetzung konstanter Diffusionskoeffizienten erwartet man, daß die in Lösung gehende Alkalimenge proportional $\sqrt{t}$ ist (8). Die Netzwerkauflösung sollte dagegen nur von der Hydroxylionenkonzentration abhängen und damit die Menge der gelösten Kieselsäure direkt proportional mit der Reaktionszeit zunehmen (11). Die tatsächlichen Verhältnisse sind komplizierter: in der Regel überlagern sich Diffusion und Netzwerkauflösung und die

Diffusionskoeffizienten der Alkaliionen besitzen für das ursprüngliche Glas andere Werte als für die ausgelaugte Schicht (3,4,5).

Mit der empirischen Gleichung

$$Q = a\sqrt{t} + bt$$

versuchten El Shamy und Douglas (9), beide Prozesse miteinander zu verknüpfen. Dabei bedeuten Q die Gesamtmenge der ausgelaugten Alkaliionen, t die Zeit und a und b sind Reaktionskonstanten. Aus der logarithmierten Form der Gleichung

$$\frac{d \log Q}{d \log t} = \left(\frac{a}{2\sqrt{t}} + b \right) \frac{1}{(a/\sqrt{t}) + b}$$

erkennt man, daß die Grenzwerte dieses Gradienten zwischen $1/2$ für $t \rightarrow 0$ und 1 für $t \rightarrow \infty$ liegen. Bei der Auftragung von $\log Q$ über $\log t$ erhält man - abgesehen von den Anfangs- und Endbereichen - annähernd lineare Kurven mit Steigungen zwischen $1/2$ und 1 . Je besser die hydrolytische Beständigkeit eines Glases, desto mehr wird sich die Steigung dem Wert $1/2$ nähern.

Reaktionen von Gasen an Glasoberflächen sind diffusionskontrolliert, die Menge der entstehenden Reaktionsprodukte nimmt proportional zu $\sqrt{t}$ zu. Douglas und Isard (8) und Gaar (12) untersuchten die Entalkalisierung von Glas durch SO_2 unterhalb

der Transformationstemperatur, wobei auf die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfes auf die Reaktion hingewiesen wurde.

Im Vergleich zum Angriff wäßriger Lösungen und der Einwirkung von Gasen bei hohen Temperaturen sind die Vorgänge bei der Verwitterung wesentlich komplexer. Allgemein versteht man unter Verwitterung den Angriff durch Gase, die in der Atmosphäre enthalten sind, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser, das als Niederschlag oder Kondensat auf das Glas gelangen kann. Dabei induzieren die ständig wechselnden Umwelteinflüsse eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Reaktionen, die nicht durch einen einheitlichen Formalismus dargestellt werden können.

Wasser auf der Glasoberfläche führt zu der oben beschriebenen Alkaliauslaugung. Bei Wasserüberschuß - z.B. Beregnung oder Abwaschen - werden die gelösten Bestandteile entfernt, das Netzwerk wird nicht angegriffen. Bilden sich dagegen Wassertröpfchen auf der Glasoberfläche, z.B. beim Unterschreiten des Taupunkts, können sich Gase wie SO_2 und CO_2 in den Tropfen lösen. Als Folge entstehen saure Lösungen, die den Protonenaustausch beschleunigen. Verdunstet das Wasser, bedeckt sich die Oberfläche mit Reaktionsprodukten, die, da sie zum Teil stark hygroskopisch sind, wieder Wasser aus der Luft anziehen und konzentrierte Lösungen bilden. Dabei kann der pH-Wert so weit ansteigen, daß eine Zerstörung des Netzwerks stattfindet.

Die Beschreibung von Verwitterungsvorgängen erfordert also in erster Linie eine Identifizierung der Reaktionsprodukte und eine Charakterisierung der ausgelaugten Schichten.

3. PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN

3. 1 Methodische Erwägungen

Die Zusammensetzungen von Gläsern, wie sie vom 11. bis 16. Jahrhundert zur Herstellung von Kirchenfenstern verwendet wurden, unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von modernem Fensterglas: ihr SiO_2 -Gehalt liegt um 15 - 20% niedriger, und in den meisten Fällen enthalten sie Kalium anstelle des heute üblichen Natriums. Beide Merkmale haben ihre Ursache in der Technologie des Mittelalters. Die in den einfachen Schmelzöfen erreichbaren Temperaturen beschränkten den Anteil des Sandes im Gemenge; das aus der Asche von Bäumen und Waldpflanzen gewonnene Flußmittel bestand hauptsächlich aus Kaliumkarbonat.

In dem Dreistoffsystem der Abb. 1 sind die Ergebnisse von 138 Analysen mittelalterlicher Gläser eingetragen (20). Ihre Hauptkomponenten sind SiO_2 , CaO , MgO und K_2O . Der durchschnittliche Natriumgehalt liegt bei 1 - 2 Mol-%. In der gleichen Größenordnung liegen die Anteile von Al_2O_3 , P_2O_5 , PbO und der Farboxide. Tabelle 1 enthält die Durchschnittswerte der einzelnen Komponenten dieser Analysen und ihre mittlere Abweichung.

Auf dieser Grundsage wurden für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit vier Modellgläser erschmolzen. Als Rohstoffe dienten Duinger Quarzsand

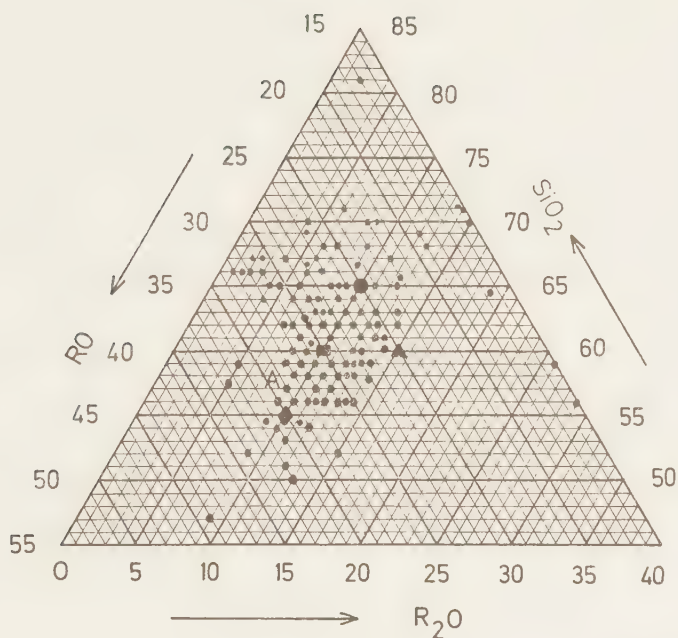


Abb. 1 Zusammensetzungen mittelalterlicher Gläser im System SiO_2 - RO - R_2O

RO : Gesamtmenge der Erdalkalioxide

R_2O : Gesamtmenge der Alkalioxide

In dieser Arbeit untersuchte Gläser:

■ Glas 1 ● Glas 2 ▲ Glas 3 ◆ Glas 4

A Altenberg, mittelalterliches Originalglas

und Calcium- und Kaliumkarbonat p. a. Die Zusammensetzungen waren so gewählt, daß mindestens zwei Gläser von je einer Komponente gleiche Molanteile besaßen (Tab. 1). Dadurch wurde die Möglichkeit berücksichtigt, die Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften dem Gehalt einzelner Komponenten zuzuordnen zu können. Zusätzlich stand ein echtes mittelalterliches Glas zur Verfügung.

Glas Nr.	SiO ₂	RO	R ₂ O
Mittelwert von 138 Analysen	61,7	28,2	10,0
Standardabw.	5,0	7,9	3,5
1	60,0	30,0	10,0
2	65,0	25,0	10,0
3	60,0	25,0	15,0
4	55,0	35,0	10,0
Altenberger Originalglas	58,0	34,0	7,5

Tab. 1 Zusammensetzungen der vier Modellgläser (RO = CaO, R₂O = K₂O), des mittelalterlichen Originalglases und die Mittelwerte aus 138 Analysen mittelalterlicher Gläser. Angaben in Mol-%.

Um von den Kurzzeitversuchen mit der Schädigung durch natürliche Verwitterung vergleichbare Ergebnisse erwarten zu können, mußten die Versuchsbedingungen der Realität angepaßt werden. Gleichzeitig sollte durch die Beschleunigung des Angriffs eine ausreichende Schädigung der Gläser in vertretbaren Zeitspannen gewährleistet sein. Versuchstemperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Schadstoffkonzentration wurden deshalb nur soweit erhöht, daß Änderungen der unter Normalbedingungen herrschenden Zerstörungsmechanismen ausgeschlossen werden konnten. Für die Prüfatmosphäre wurde eine SO_2 - und CO_2 -Belastung gewählt, die etwa der zwanzigfachen Konzentration in der Luft industrienahe Ballungsgebiete entsprach; die Werte orientierten sich an den Daten des Emissionskatasters Köln (10). Für die Arbeit wurde eine Apparatur mit strömender Atmosphäre vorgesehen, die gegenüber einer Bewitterungskammer mit ruhender Atmosphäre folgende Vorteile bot:

- bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit bleibt die Schadstoffkonzentration unverändert
- relative Feuchtigkeit, SO_2 - und CO_2 -Konzentration können rasch und unabhängig voneinander variiert werden
- der Gasstrom bewirkt eine gleichmäßige Zusammensetzung der Atmosphäre im gesamten Volumen der Bewitterungskammer.

Zur Untersuchung der Proben wurden zerstörungsfreie Methoden gewählt, um die Veränderungen der Oberflächen über einen längeren Zeitraum kontinuierlich verfolgen zu können. Die kristallinen Reaktionsprodukte wurden mit der Röntgenbeugung (Diffraktometer)

identifiziert, Veränderungen der Glasstruktur mit der IR-Reflexionsspektroskopie verfolgt. Nach Abschluß der Bewitterung wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

3.2 Probenherstellung

Das Gemenge aus Quarzsand, Calcium- und Kaliumkarbonat wurde in einer Trommelmühle drei Stunden gemischt und nach dem Trocknen in einem induktiv beheizten Platintiegel bei 1450°C aufgeschmolzen. Nach sechs Stunden wurde die Schmelze mit einem Platinrührer eine Stunde lang homogenisiert. Danach wurde das Glas bei etwa 1050°C als Rundstab mit 20 mm Durchmesser nach oben abgezogen. Nach dem Tempern wurden daraus 5 mm starke Scheiben mit beidseitig polierter Oberfläche hergestellt. Die Verwendung von Ceroxid als Poliermittel auf einer Samtscheibe im letzten Arbeitsgang lieferte optimale Ergebnisse. Das echte mittelalterliche Glas lag bereits in Scheiben vor und mußte nur noch poliert werden.

3.3 Quantitative Charakterisierung der hydrolytischen Beständigkeit der Modellgläser

3.3.1 Versuchsapparatur

Die experimentellen Vorarbeiten hatten gezeigt, daß eine exakte quantitative Charakterisierung der chemischen Beständigkeit der Gläser aus den Korrosi-

onsversuchen nicht zu erwarten war. Deshalb wurde ihre hydrolytische Beständigkeit mit einem Auslaugverfahren charakterisiert. Es wurde ein nach DIN 12111 hergestellter Glasgrieß dem Angriff von Wasser ausgesetzt, das in kurzen Abständen erneuert wurde. Diese Methode hat den Vorteil, daß wegen des ständigen Wasseraustauschs Einflüsse auf Grund sich verändernder Versuchsbedingungen weitgehend ausgeschlossen werden. Die extrahierten Kalium- und Calciumanteile wurden analytisch mit der AAS bestimmt.

In Abb. 2 ist die Durchflußapparatur dargestellt. Der in dem Kochkolben erzeugte Dampf kondensierte an dem Kühler und gelangte über einen Wärmetauscher in das Probengefäß. Im Gegenstrom wurden das Probengefäß und das zuströmende Wasser von einer Thermostatflüssigkeit auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Das Einblasen von Luft durch den Auslaßhahn verhinderte die Ausbildung unterschiedlicher Alkalikonzentrationen zwischen den Glaskörnern. Nach Ablauf des Extraktionsintervalls wurde die Lösung mittels Preßluft rasch abgezogen.

Die Versuche wurden bei 70°C durchgeführt. Ausgangssubstanz war eine Fraktion mit Korndurchmessern zwischen 0,35 mm und 0,5 mm. Die Fraktion wies eine Oberfläche von 55 cm²/g auf. Die Glaseinwaage betrug bei den vier Versuchsreihen jeweils 3 g. Die pro Extraktionsintervall zugegebene Wassermenge war mit 15 ml ausreichend, den pH-Wert der Extraktionslösung nicht über 9 ansteigen zu lassen und damit die Netzwerkauflösung sehr gering zu halten.

freigesetzten Gesamtmengen von Kalium und Calcium ändert sich von einem gewissen Zeitpunkt an nicht mehr. Es hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt, bei dem die Grenzfläche zwischen Glas und alkaliarmer Schicht mit konstanter Geschwindigkeit in das Glasinnere wandert. Die Stärke d der ausgelagten Schicht bleibt dabei konstant (3, 4, 5).

Für die Zusammensetzungen 1 und 2 erreichte das Verhältnis K/Ca der Lösungen etwa den Betrag von K/Ca der Gläser; bei den Zusammensetzungen 3 und 4 waren die Endwerte von K/Ca der Lösungen ungefähr doppelt so groß wie für die der Gläser.

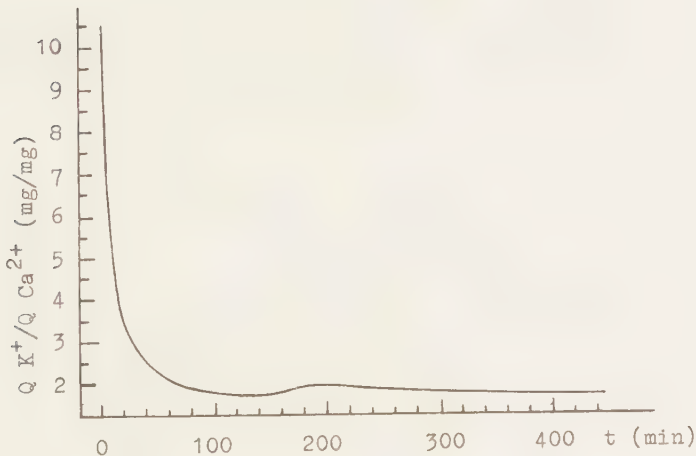


Abb. 3 Verhältnis der extrahierten Kalium- und Calciummengen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für Zusammensetzung 3

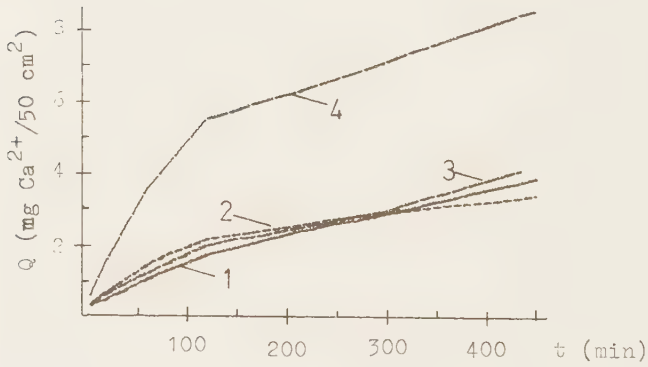
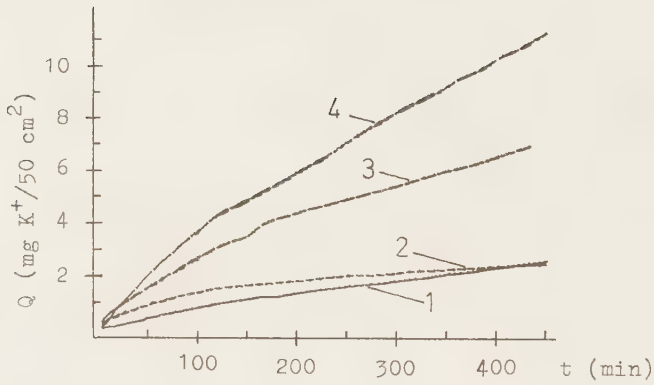


Abb. 4,5 Beim Wasserangriff ausgelaugte Kalium- und Calciummengen, bezogen auf 50 cm^2 Glasoberfläche, Glas 1-4

Im ersten Fall sind die an Kalium und Calcium verarmten Schichten von der gleichen Tiefe, im zweiten Fall ist die an Kalium verarmte Schicht etwa doppelt so stark wie die an Calcium verarmte.

Aus den ausgelaugten Gesamtmengen der Oxide läßt sich die Tiefe d der Reaktionsschicht unter den beiden Annahmen abschätzen, daß die Kornfraktion als aus kugeligem Gleichkorn bestehend gedacht wird und die beiden Komponenten - Kalium und Calcium - aus der Reaktionsschicht vollständig entfernt werden. Bei einem Äquivalentdurchmesser von 0,425 mm liegt d bei 1 μ m für Glas 2 und zwischen 2 bzw. 4 μ m für Glas 4.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Auslaugversuche, aus denen zu entnehmen ist, daß die hydrolytische Beständigkeit der Gläser in der Reihenfolge 2 - 1 - 3 - 4 abnahm.

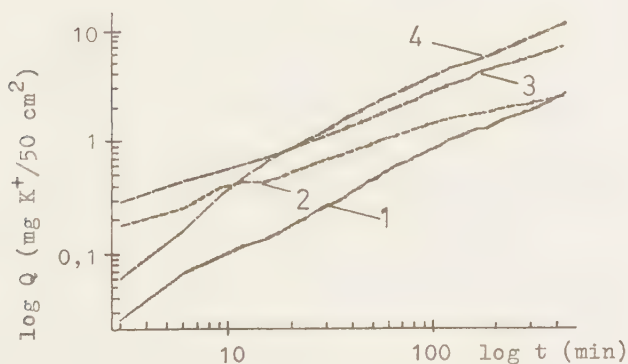


Abb. 6 wie Abb. 4, $\log Q - \log t$ -Darstellung

Glas	ausgel. Mengen 1)		rel. Auslaugung 2)		K^+/Ca^{2+}	
	K^+	Ca^{2+}	K^+	Ca^{2+}	Lös.	Glas
1	0,93	1,32	7,38	6,82	0,70	0,63
2	0,87	1,12	6,95	6,95	0,77	0,79
3	2,34	1,33	12,79	8,52	1,76	1,17
4	3,95	2,92	31,37	13,09	1,34	0,57

1) mg K^+ (Ca^{2+})/g Glas

2) mg K^+ (Ca^{2+}) in der Lösung/g K^+ (Ca^{2+}) in 1 g Glas

Tab. 2 Ergebnisse der K^+ - und Ca^{2+} -Auslaugung mit Wasser

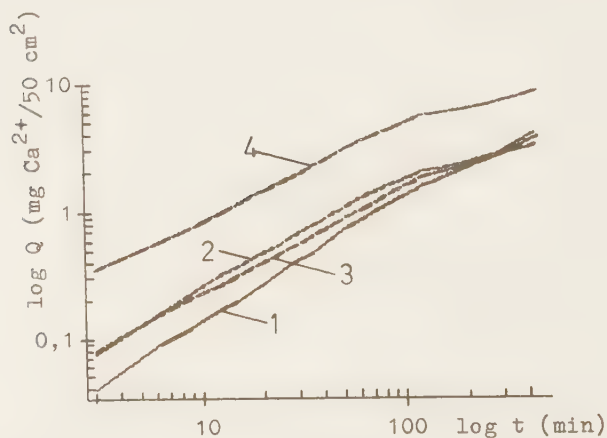


Abb. 7 wie Abb. 5, $\log Q$ - $\log t$ -Darstellung

4. DURCHFÜHRUNG DER BEWITTERUNGSVERSUCHE

4.1 Apparatur zur künstlichen Bewitterung von Glasscheiben

Der Versuchsaufbau zur Simulation des Angriffs von Schwefeldioxid und Kohlendioxid bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit ist in Abb. 8 dargestellt. Kernstück der Anlage ist eine waagrecht gelagerte Kammer von 400 mm Länge und 70 mm Innendurchmesser. An der linken Seite war sie über einen Flansch mit den Gaszuleitungen verbunden.

Die gewünschte Temperatur wurde von einer Heizbandwicklung erzeugt und über ein Pt-100-Widerstandsthermometer geregelt, das sich im Inneren der Kammer befand. Die Verwendung einer spiralförmigen Schaumstoffverkleidung bewirkte eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung in der Probenkammer und verhinderte weitgehend die Wasserkondensation auf der Innenseite der Kammer.

Die schadstofffreie Luft durchströmte eine auf 65°C erwärmte Wassersäule und sättigte sich dabei mit Wasserdampf. Über eine beheizte Zuleitung gelangte sie in den Probenraum. Die Luftfeuchtigkeit wurde aus der Strömungsgeschwindigkeit der Gase und der Menge des verdampften Wassers berechnet. Vor dem Reaktionsgefäß wurden SO₂/Luft- und CO₂/Luftgemische zugeführt. Diese Vorverdünnungen ermöglichten eine gute Regulierung der SO₂- und CO₂-Konzentration.

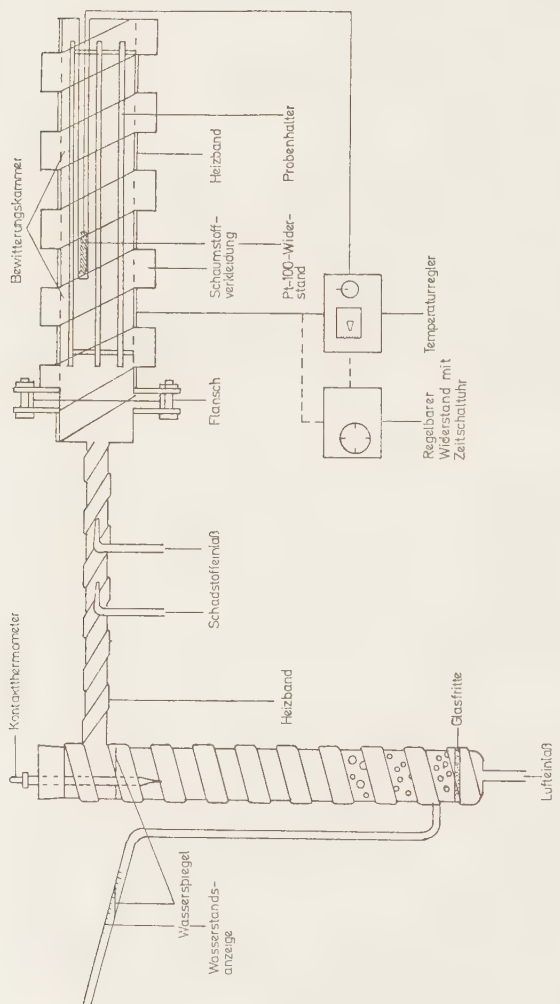


Abb. 8 Apparat zur Simulation der atmosphärischen Korrosion

Die Geschwindigkeiten des Gasströme wurden mit dem in Abb. 9 dargestellten Gerät gemessen. Während das zu messende Gas an der unteren Öffnung des Rohres eintritt, wird der mit einer Seifenlösung gefüllte Schlauch so weit gehoben, daß der Meniskus den Gasstrom absperrt. Es bildet sich ein Flüssigkeitshäutchen aus, das mit der Geschwindigkeit des Gases nach oben wandert. Aus dem genau bestimmten Volumen zwischen den beiden Markierungen und der Zeit, die zum Durchlaufen der Meßstrecke notwendig ist, wird die Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Auf diese Weise konnte die Schadstoffkonzentration überprüft und bei Bedarf korrigiert werden.

Um durch eine zyklische Temperaturführung mit Unter- und Überschreitung des Taupunkts im Reaktionsraum reale Verwitterungsbedingungen besser nachzu-

ahmen, konnte über eine Zeitschaltuhr ein variabler Widerstand zu dem Pt-100-Widerstandsthermometer in Reihe geschaltet werden.

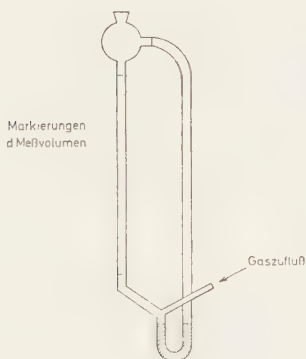


Abb. 9
Strömungsmeßgerät

Die Glasscheibchen lagen horizontal in drei Etagen in der Bewitterungskammer. So wurde eine Beeinflussung der Korrosionserscheinungen durch herabfließendes Kondenswasser ausgeschlossen. Zu gleicher Zeit konnten

etwa 110 Proben bewittert werden. Ihre Anordnung auf dem Träger war (v. l. n. r.) in sich wiederholender Reihenfolge 1 - 2 - 3 - 4 - (A). (Abb. 10).

4.2 Versuchsbedingungen

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefeldioxid und Kohlendioxid in feuchter Luft kann eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Gase während des chemischen Angriffs auf Glas nicht ausgeschlossen werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen an verwitterten mittelalterlichen Glasscheiben zeigen, daß der kristalline Anteil der Verwitterungsschicht meist aus Gips und Syngenit besteht; gelegentlich wurden aber auch erhebliche Mengen an Calcit gefunden. So halten Perez et al. (21) das Kohlendioxid für den primär mit dem Glas reagierenden Schadstoff. Die Bildung der Sulfate soll erst zu einem späteren Zeitpunkt durch Umwandlung der Karbonate erfolgen. Um zu prüfen, welches der beiden Gase die Hauptursache der Glaskorrosion ist, wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Proben sowohl dem getrennten als auch dem gemeinsamen Angriff von SO_2 und CO_2 in feuchter Luft ausgesetzt waren.

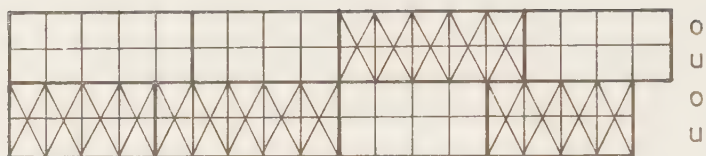
Die Gesamtdauer der Versuchsreihen war dem Korrosionsfortschritt angepaßt, der zunächst nach den Intensitätsänderungen der Röntgenreflexe beurteilt wurde. Beim Angriff von SO_2 waren bereits nach fünf Tagen deutliche Beschädigungen der

Glasoberflächen zu erkennen und die Identifizierung der kristallinen Phasen möglich. Die Einwirkung von CO_2 wurde wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit über 70 Tage verfolgt. In diesem Fall zeigten die Röntgenaufnahmen erst nach vier Wochen die Entstehung von Karbonaten an.

Die Versuchsreihe zur Untersuchung des gemeinsamen Angriffs von SO_2 und CO_2 dauerte drei Wochen. Hier wurde während der letzten sieben Tage die Temperatur nach jeweils zweieinhalb Stunden für 90 Minuten von 69°C auf 50°C gesenkt, um den Einfluß starker Kondensation auf den Korrosionsvorgang zu untersuchen. Von besonderem Interesse war dabei, ob die Wirkung des CO_2 durch die Kondensation auf den Probenoberflächen verstärkt würde. Alle anderen Versuche wurden bei 69°C durchgeführt.

Abb. 10 zeigt die Belegung des Probenhalters bei der Versuchsreihe mit CO_2 und H_2O . Da die Einwirkung dieser beiden Gase trotz der langen Versuchszeit so außerordentlich gering war, wurden diese Proben neben unbehandelten auch für die Untersuchung mit SO_2 , CO_2 und H_2O verwendet.

Die relative Luftfeuchtigkeit in der Bewitterungskammer lag zwischen 80% und 90%. Die genauen Daten der einzelnen Versuchsreihen sind Tabelle 3 zu entnehmen.



obere Lage



mittlere Lage



untere Lage

Abb. 10 Probenverteilung beim Angriff
von CO_2 und H_2O



Probe

1 - 2 - 3 - 4 - A : Reihenfolge
der Gläser

o = Oberseite, u = Unterseite

Atmosphäre	rel. Feuch- te	Tempe- ratur	Dauer Tage	Schadstoff- konzentration	
	%	°C		atm .10 ⁻³ CO ₂	atm .10 ⁻⁶ SO ₂
CO ₂ /H ₂ O	85	69	70	7,4	
SO ₂ /H ₂ O	85	69	5		3,5
CO ₂ /SO ₂ /H ₂ O	80	69	7	7,1	3,76
	88	69	7	7,1	3,42
	zykl. var.	69/50	7	7,1	3,42

Tab. 3 Versuchsbedingungen der drei Meßreihen
CO₂/H₂O, SO₂/H₂O und SO₂/CO₂/H₂O

5. UNTERSUCHUNGEN ZUR PHASENANALYSE MIT DEM RÖNTGENDIFFRAKTOMETER

5.1 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Röntgenspektren wurden mit einem Zählrohr-goniometer der Firma Philips aufgenommen. Die zur Analyse verwendete Strahlung wurde von einer Kupfer-anode erzeugt und hatte eine Wellenlänge von $1.5418 \text{ \AA}$ (K_{α} -Strahlung); Der Anteil der β -Strahlung wurde mit einem Nickelfilter eliminiert.

Die zu erwartenden Reaktionsprodukte waren die Karbonate und Sulfate von Kalium und Calcium und die Mischkristalle mit beiden Kationen, die im Temperaturbereich zwischen 20°C und 70°C thermodynamisch stabil sind. Die Bildung von Calciumsilicathydraten wurde ebenfalls berücksichtigt.

Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte durch Vergleich der aus den Reflexionswinkeln berechneten Gitterebenenabständen mit den in der ASTM-Kartei angegebenen der in Frage kommenden Substanzen. Besondere Aufmerksamkeit mußte dabei parallelen, niedrig indizierten Ebenen geschenkt werden. Um Fehldeutungen auszuschließen, wurden Einkristalle der leicht löslichen Kaliumkarbonate und -sulfate aus übersättigten Lösungen gezüchtet und die bevorzugt ausgebildeten Gitterebenen aus den Diffraktometerspektren bestimmt. Die Übereinstimmung von reflektierenden Ebenen der Verwitter-

ungsprodukte und der gezüchteten Kristalle bestätigte die Richtigkeit der Auswertung.

5.2 Qualitative Beschreibung des Korrosionsverlaufs

Werden die Komponenten einer Mischung kristalliner Substanzen röntgendiffraktometrisch bestimmt, können unter bestimmten Umständen aus der Intensität der Reflexe ihre Mengenteile berechnet werden. Die wichtigsten Voraussetzungen dazu sind eine homogene Mischung der Phasen und eine statistische Orientierung der Kristalle bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls. Beide Voraussetzungen waren bei den vorliegenden Proben nicht erfüllt. Die Oberflächen waren ungleichmäßig mit den Reaktionsprodukten bedeckt, wodurch die Intensitätsverhältnisse der Reflexe von Probe zu Probe sehr unterschiedlich ausfielen. Gleichzeitig beeinflussten die Kristallformen die Röntgenspektren in entscheidender Weise. Auf Grund der Versuchsbedingungen - langsames, ungestörtes Wachstum auf polierten Oberflächen - hatten sich bevorzugt plättchenförmige Kristalle gebildet. Diese waren meist so ausgerichtet, daß die Basisebenen ihrer kristallographischen Systeme parallel zur Probenoberfläche verliefen. Die Röntgendiffraktometerspektren bestanden daher hauptsächlich aus den Basisreflexen der kristallinen Phasen (Abb. 11).

Die große Probenzahl (ca. 200 Oberflächen pro Versuchsreihe) erforderte eine Beschreibung der Korrosionserscheinungen, mit der die Verteilung der

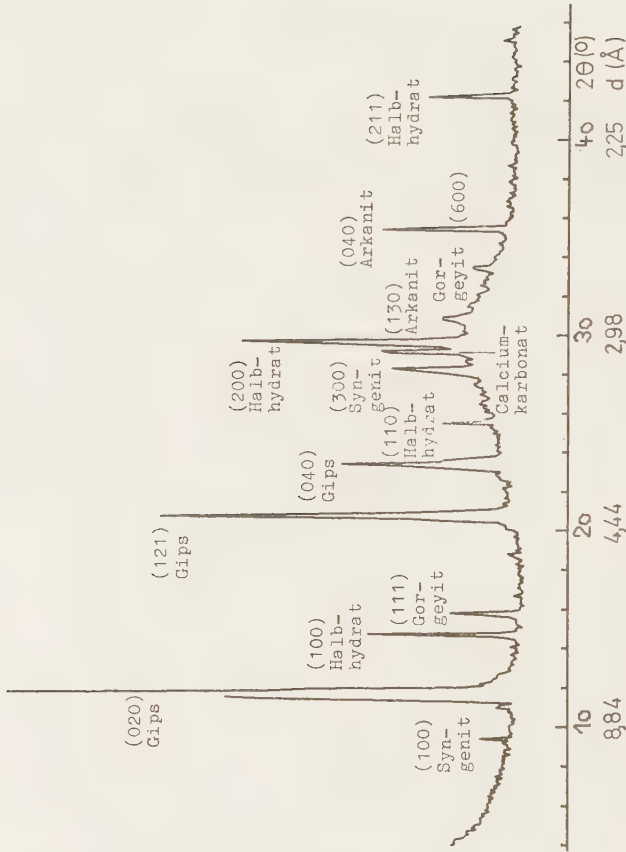


Abb. 11 Röntgendiffraktometerspektrum von Glas 4,
3 Wochen bewittert mit SO_2 , CO_2 und H_2O

verschiedenen kristallinen Phasen übersichtlich dargestellt werden konnte. Zu diesem Zweck wurden für jede im Lauf der Versuche entstandene Kristallart ein Verteilungsplan angelegt, auf dem die Lage der entsprechenden Proben in der Bewitterungskammer dargestellt ist. Die Verwendung der Symbole w (schwach), m (mäßig) und s (stark) charakterisiert die Intensität der Röntgenreflexe. Die so entstandenen Schaubilder geben an

- die Häufigkeit, mit der eine Phase entstanden ist
- wie gleichmäßig die Phase im Kammervolumen verteilt ist
- den Zusammenhang zwischen Glasversatz und Zusammensetzung der Verwitterungsschicht
- eine grobe Abschätzung, welche Phasen bevorzugt gebildet wurden.

Während der Versuche war nicht zu verhindern, daß geringe Mengen von Luftfeuchtigkeit dort kondensierten, wo über die Halterungen verstärkt Wärme abgeleitet wurde. Trotz ständigen Entfernens des Kondenswassers wirkte sich die erhöhte Luftfeuchtigkeit in dem von den Proben der untersten Lage und der Wandung des Reaktionsgefäßes umschlossenen Volumens in einem verstärkten Angriff der Probenunterseiten aus. Am gleichmäßigsten war die Schädigung der Proben der mittleren Lage, die deshalb zur Darstellung der Verteilung der Reaktionsprodukte und den Veränderungen im zeitlichen Verlauf der Versuchsreihe nach dem obigen Schema gewählt wurden.

5.3 Zusammenhang zwischen Schadstoffkombination und Reaktionsprodukten

Bereits die lange Dauer der Versuchsreihe mit CO_2 und H_2O von 70 Tagen deutet an, daß die Karbonatbildung nur sehr zögernd erfolgte. Die einzige nachgewiesene Substanz war Calciumkarbonat CaCO_3 , in den drei bekannten Modifikationen Calcit, Vaterit und Aragonit, deren Häufigkeit in der genannten Reihenfolge abnahm.

Die Verwendung von Schwefeldioxid beschleunigte die Korrosion ganz erheblich. Innerhalb von fünf Tagen trat eine intensive Trübung der Glasoberflächen ein. Ein Einfluß des CO_2 auf die Sulfatbildung konnte nicht festgestellt werden; die Intensitäten der Röntgenreflexe waren vergleichbar, d. h. mit und ohne CO_2 entstanden die gleichen Sulfate.

Es sei bereits an dieser Stelle darauf verwiesen, daß dem Schwefeldioxid in Verbindung mit dem Wassergehalt der Luft die entscheidende Rolle bei der Zerstörung (Korrosion) von Glas zukommt. Deshalb werden die Ergebnisse der realen Bedingungen am besten entsprechenden Versuchsreihe - Bewitterung mit SO_2 , CO_2 und H_2O - im Mittelpunkt der Betrachtung stehen.

Nach Korrosion von einer Woche bei 69°C und 80%iger Luftfeuchtigkeit hatten sich bereits alle kristallinen Phasen gebildet, die während der gesamten Untersuchung nachgewiesen werden konnten:

min. Name	chem. Formel	d	hkl
Syngenit	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	9,52	100
		4,74	200
		3,16	300
		2,37	400
Gorgeyit	$K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$	8,02	200
		5,61	111
		2,676	600
Gips	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	7,56	020
		4,27	121
		3,79	040
Halbhydrat	$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$	6,01	100
		3,46	110
		3,00	200
Arkanit	K_2SO_4	5,03	020
		2,903	130
		2,518	040
Calcit	$CaCO_3$	3,035	104
Vaterit	$CaCO_3$	4,26	002
		3,58	110
		3,30	111
		2,73	112
		2,06	300
Kaliumkarbonat	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	3,46	040

S	S			S	S	S	S	S	S	S	M			S	S	S	S	O
S	S	S			S	S	S	S	S	S	S	S			S	S	S	U
S	S			S	S	W	S		S	S	S	S	S	S	M	S		O
S	S	S	S	S	S	S	W		S	S	S	S	S	S	S	S		U

Syngenit

								W										O
					W				W									U
											W							O
				W	W													U

Gorgeyit

						S									M			O
		W													M			U
						M									M			O
		W				M									S			U

Kaliumsulfat

		S	S				W			M	S							O
		S	M							M								U
		S	S			S	W									W		O
		S	S			S												U

Kaliumkarbonat

Tafel 1 Verteilung der Reaktionsprodukte auf den Proben der mittleren Lage nach 1 Woche Bewitterung mit SO_2 , CO_2 und H_2O bei 69°C und 80% relativer Feuchtigkeit

Anordnung der Gläser siehe Abb. 10

In Tafel 1 ist die Verteilung der Reaktionsprodukte auf den Proben der mittleren Lage nach einer Woche der Korrosion dargestellt.

Syngenit wurde auf nahezu allen Modellgläsern gefunden; oft war er die einzige Phase, die nach der ersten Bewitterungsperiode entstanden war. Gorgeyit, das zweite Doppelsulfat, war nur vereinzelt in geringen Mengen nachzuweisen.

Während Syngenit im gesamten Kammervolumen in vergleichbaren Mengen entstanden war, wurden Gips und Halbhydrat nach der ersten Woche bis auf zwei Ausnahmen nur auf den Unterseiten der Proben der untersten Lage gefunden. Die Ursache ist die hohe örtliche Luftfeuchtigkeit über dem Boden der Bewitterungskammer, hervorgerufen durch kondensierenden Wasserdampf an den kühleren Stellen der Kammerwand.

Arkanit (Kaliumsulfat) hatte sich ausschließlich auf den Proben des Glases mit dem größten Kaliumgehalt, Zusammensetzung 3, gebildet. Auch hier konnte der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wie bei den Calciumsulfaten beobachtet werden.

Calciumkarbonat wurde nur auf zwei Proben in geringen Mengen als Calcit gefunden.

Kaliumkarbonat war überwiegend auf Proben der Gläser "3" und "4" entstanden, den beiden Zusammensetzungen mit der geringeren chemischen Beständigkeit. Seine Verteilung im Kammervolumen war in der unteren und oberen Lage gleichmäßiger als in der mittleren.

S	S	S	X	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	O
S	S	M	X	S	S	S	S	S	S	S	M	S	S	S	S	S	S	U
S	M	S	S	S	S	S	S	M	S	S	M	S	S	S	S	S	S	O
M	M	W	S	S	S	S	S	W	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U

Syngenit, 2 Wo Bewitterung

W	W	S	X	S	S	S	M	S	S	S	S	X	M	S	M	S	S	O
S	S	S	X	M	S	S	S	S	S	S	S	X	W	M	M	M	S	U
M	S	S	S	M	M	S	S	W	M	M	W	M	M	M	M	M	M	O
S	S	S	S	S	M	S	S	W	S	S	M	M	M	M	M	M	S	U

Syngenit, 3 Wo Bewitterung

W	M			W														O
S																		U
M	W																	O
M	W					W			M									U

Gips, 2 Wo Bewitterung

S	W	M		S				S	W	W			S					O
S				S	M			S	S	W			W				S	U
M		S	S	W		W	M	S					M					O
W			M	S	M	W	W	S	M			W	W					U

Gips, 3 Wo Bewitterung

				S			W						M	W			W	o u o u
				S	W								W			W		
W							W	S				M	M			W		
W	W	W						S				W	M					

Halbhydrat, 2 Wo Bewitterung

				S									M				M	o u o u
				S									S					
								S			W						M	
			W					S									W	

Halbhydrat, 3 Wo Bewitterung

Tafel 2 Verteilung der Reaktionsprodukte auf den Proben der mittleren Lage nach 2 und 3 Wochen Bewitterung mit SO_2 , CO_2 und H_2O .

Versuchsbedingungen siehe Tab. 3

Anordnung der Gläser siehe Abb. 10

5.4 Zeitlicher Verlauf der Korrosion

Tafel 2 zeigt schematisch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometeruntersuchungen in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer bzw. von der Luftfeuchtigkeit im Reaktionsraum. Die während der zweiten Bewitterungsperiode von 80% auf 88% erhöhte Luftfeuchtigkeit begünstigte besonders die Bildung von Gips und Halbhydrat. Die Intensität der Reflexe von Syn-genit und Gorgeyt war allgemein etwas größer geworden. Für die übrigen Phasen K_2SO_4 , $CaCO_3$ und $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ konnten aus den Röntgenspektren keine Rückschlüsse auf Änderungen der Mengenanteile in der Korrosionsschicht gezogen werden.

Großen Einfluß auf den weiteren Korrosionsverlauf hatte die zyklische Temperaturführung mit gleichzeitiger Über- und Unterschreitung des Taupunkts während der dritten Woche der Behandlung. Mit dieser Versuchsführung sollte die Wirkung echter Kondensation unter reproduzierbaren Bedingungen untersucht werden und gleichzeitig die Testverhältnisse den realen Verwitterungsbedingungen angepaßt werden.

Die auffallendste Veränderung als Folge der neuen Versuchsbedingungen war die Rückbildung der kaliumhaltigen Verbindungen, die sich in der Abnahme der Reflexintensitäten äußerte, und die verstärkte Zunahme von Calciumsulfat. Kaliumkarbonat hatte sich im Lauf der zyklischen Temperaturbehandlung vollständig zurückgebildet; es konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Die Intensitäten der Syngenitreflexe

waren bei einem großen Teil der Proben schwächer geworden. Besonders ausgeprägt war diese Erscheinung bei den Proben aus echtem mittelalterlichem Glas.

Gleichzeitig hatte die verstärkte Bildung von Kondenswasser auf den Glasoberflächen die Neubildung von Gips ebenso gefördert wie die Umwandlung von Halbhydrat in dieses Sulfat.

Die Calcitbildung wurde durch das erhöhte Angebot von Wasser nicht begünstigt.

5.5 Wasserhaltige Calciumsilicatphasen (CSH-Phasen)

Bei der Analyse der Röntgenspektren wurde gefunden, daß die meisten Proben Reflexe erzeugten, deren d -Werte zwischen $16 \text{ \AA}$ und $11 \text{ \AA}$ lagen; am häufigsten traten Werte zwischen $14 \text{ \AA}$ und $12 \text{ \AA}$ auf.

Von den Reaktionsprodukten, die bei der Korrosion der Gläser entstehen können, besitzen nur die wasserhaltigen Calciumsilicate Gitterebenenabstände in dieser Größenordnung.

Abb. 12 zeigt die Zusammensetzung der CSH-Phasen, die unter den hier gewählten Versuchsbedingungen stabil sind. H. F. W. Taylor gibt neben den Bildungsbedingungen die charakteristischen d -Werte ihrer Röntgenspektren an (27).

Danach können nur 14 Å - Tobermorit und CSH (I) die Reflexe im genannten Bereich erzeugen.

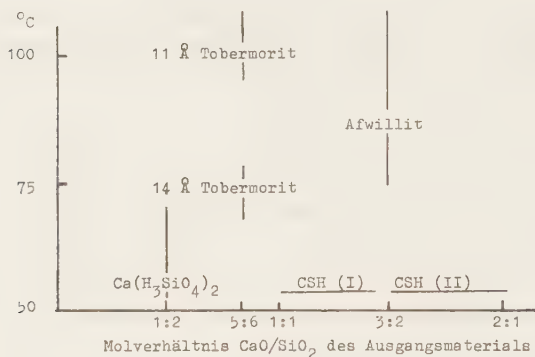


Abb. 12 CSH-Phasen mit Bildungstemperatur unter 100°C (27)

14 Å Tobermorit ist eine nach seinem Röntgenbeugungsspektrum klar definierte CSH-Phase, der bis jetzt allerdings noch keine eindeutige Zusammensetzung zugeordnet werden konnte. Synthetisiert wurde 14 Å Tobermorit aus CaO - SiO₂ -Schlickern bei 60°C.

Unter dem Begriff CSH (I) werden eine Reihe von wasserhaltigen CSH-Phasen zusammengefaßt, deren Ca/Si-Verhältnis zwischen 0,8 und ungefähr 1,5 variieren kann. Sie lassen sich bei Temperaturen unter 100°C aus wässrigen Lösungen von Calciumsalzen und Alkalisilicaten ausfällen.

Sowohl beim 14 Å Tobermorit als auch bei den CSH (I)-Phasen verursachen die Gitterebenen mit der Indizierung (002) die genannten Beugungsreflexe. In den CSH (I)-Phasen bestimmt das Verhältnis Ca/Si den genauen Abstand dieser Ebenen. Für Ca/Si-Werte von 0,8 bis 1,0 liegt d zwischen 14 Å und 12 Å.

Die unterschiedliche Breite und das häufige Auftreten von Röntgenreflexen, deren Lage d-Werten von 12,5 - 12 Å entsprach, lassen vermuten, daß es sich um schlecht kristallisiertes CSH (I) handelt. Im Elektronenmikroskop konnte diese Phase allerdings nicht nachgewiesen werden.

5.6 Interpretation der Ergebnisse der Röntgenanalyse

5.6.1 SO₂- und CO₂-Löslichkeit in Wasser

Die Korrosion von Glas durch SO₂ und CO₂ bei normalen Temperaturen setzt die Anwesenheit von Wassermolekülen auf seiner Oberfläche voraus. Knotkova-Cermakova und Vlockaij bestimmten im Zusammenhang mit der Untersuchung der elektrolytischen Eigenschaften von Kondensatlösungen die Schichtdicken von Wasserfilmen, die unter natürlichen Bedingungen auf Glas und anderen Materialien entstehen. Bei horizontaler Probenlage fanden sie Stärken zwischen 50 µm und 150 µm, bei vertikaler Anordnung lag sie immer noch zwischen 10 µm und 50 µm (18).

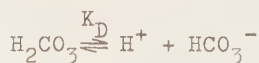
In den entstehenden Wasserfilmen laufen nun eine Reihe physikalischer und chemischer Vorgänge ab. Die in der Atmosphäre enthaltenen Gase SO_2 und CO_2 werden absorbiert und gehen in Lösung. Hier bilden sie mit Wasser H_2SO_3 und H_2CO_3 , die jedoch nur in dissoziierter Form vorliegen. Der pH-Wert der Lösungen wird vom Partialdruck, der Löslichkeit des jeweiligen Gases und dem Dissoziationsgrad der entsprechenden Säure bestimmt.

Um die Wirkung von SO_2 und CO_2 zu vergleichen, wurden aus Literaturangaben die pH-Werte wäßriger SO_2 - und CO_2 -Lösungen bei Raumtemperatur berechnet.

Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser folgt dem Henry'schen Gesetz

$$C_{\text{CO}_2} \text{ (mol/l)} = H \cdot P_{\text{CO}_2} \text{ (atm)}$$

mit $H = 0,033$. In der wäßrigen Lösung dissoziiert H_2CO_3 fast ausschließlich in der 1. Stufe:



Ersetzt man in der Gleichung für die scheinbare Dissoziationskonstante

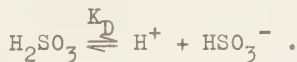
$$K_s = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{Lösung}}} \quad *)$$

die CO_2 -Konzentration der Lösung durch $H \cdot P_{\text{CO}_2}$ und berücksichtigt, daß $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$, kann man

*) $K_s = K_D \cdot K_h$; $K_h = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Lös}} / [\text{CO}_2]_{\text{Lös}}$

bei bekanntem K_s den Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck berechnen. Die Werte von K_s sind tabelliert, bei 20°C gilt $K_s = 4,172 \cdot 10^{-7}$. Damit ergibt sich für eine mit normaler Luft ($P_{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$) im Gleichgewicht stehende wäßrige Lösung - sog. Gleichgewichtswasser - ein pH-Wert von 5,7. Bei einem CO_2 -Partialdruck, wie er bei den Versuchen dieser Arbeit herrschte ($P = 7 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$), würde sich bei Raumtemperatur ein pH-Wert von 5,0 einstellen.

Dagegen führt Schwefeldioxid schon bei wesentlich geringeren Partialdrücken zu Lösungen mit deutlich niedrigerem pH-Wert. SO_2 bildet mit Wasser schweflige Säure, die in der 1. Stufe sehr stark dissoziiert:



Die Dissoziationskonstante ist mit $1,7 \cdot 10^{-2}$ wesentlich größer als die der Kohlensäure.

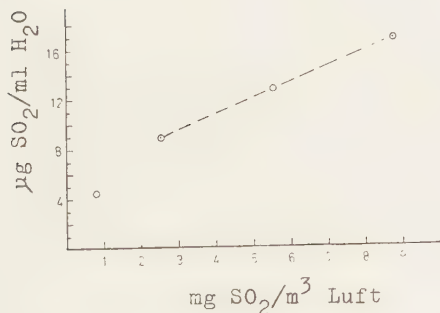


Abb. 13

SO_2 -Löslichkeit
in H_2O in Abhän-
gigkeit vom SO_2 -
Partialdruck der
Atmosphäre (28)

Terraglio und Manganeli (28) bestimmten die SO_2 -Löslichkeit und die Lösungsgeschwindigkeit in Wasser bei niedrigen Partialdrücken durch Messung des pH-Wertes (Abb. 13). Das Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und Lösung stellte sich innerhalb von kurzer Zeit - etwa 2 h - ein.

Aus der Gesamtmenge des in Lösung gegangenen SO_2 und der Dissoziationskonstanten kann die H^+ -Konzentration der Lösung bzw. der pH-Wert berechnet werden. Es gilt

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] = G^*) \quad (1)$$

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] \quad (3)$$

*) G = Gesamtmenge an SO_2 in der Lösung in mol/l

Mit den Meßwerten von G ergibt sich

$$[\text{H}^+]^2 + K_D [\text{H}^+] - K_D G = 0 \quad (4)$$

Die von den Autoren nach Gleichung 4 berechneten pH-Werte zeigten gute Übereinstimmung mit den gemessenen. Bei einer SO_2 -Konzentration von $8,73 \text{ mg/m}^3$, die etwa der in dieser Arbeit verwendeten Konzentration von 10 mg/m^3 entspricht, besaß die Lösung einen pH-Wert von 3,7; ein SO_2 -Gehalt von $0,81 \text{ mg/m}^3$ ergab einen pH-Wert von 4,1.

Die Ergebnisse der Autoren Terraglio und Manganelli bestätigen, daß die SO_2 -Löslichkeit nicht dem Henry'schen Gesetz folgt. Für eine Abschätzung des Gleichgewichts-pH-Wertes von Niederschlagströpfchen ist es jedoch ausreichend, nach Abb. 13 einen linearen Verlauf der SO_2 -Löslichkeit anzunehmen, da die entsprechenden Konzentrationen in verunreinigter Luft unter $0,81 \text{ mg/m}^3$ Luft liegen. Mit $0,1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$, einem Wert, der nur wenig unterhalb der für den menschlichen Organismus tragbaren Maximalkonzentration liegt, ergibt sich ein pH-Wert von 5,01. In Niederschlägen wurden häufig sogar Werte zwischen 4,0 und 4,5 gefunden (28). Der abgeschätzte pH-Wert von 5,01 entspricht ungefähr der fünffachen H^+ -Konzentration in Wasser, das mit dem CO_2 -Partialdruck der Luft im Gleichgewicht steht.

Der SO_2 -Angriff wird zusätzlich durch die Oxidation der HSO_3^- -Ionen zu HSO_4^- verstärkt. Knotkova-Cermakova und Vlockaj (18) zeigten, daß diese Reaktion bei Anwesenheit von sulfathaltigen Korrosionsprodukten praktisch vollständig abläuft. Da verdünnte Schwefelsäure in der 1. Stufe völlig dissoziiert, entspricht die Oxidation einer Erniedrigung des pH-Wertes gegenüber dem einer wäßrigen Lösung der schwefligen Säure. Die Untersuchungen der Reaktionsschichten verwitterter Gläser bestätigen die Oxidationsneigung des SO_2 ; Sulfite wurden bisher nicht nachgewiesen.

Auf Grund der geringen hydrolytischen Beständigkeit der Gläser werden dann sehr rasch die Netzwerkandrierionen - Calcium und Kalium - herausgelöst. Je nach der Zusammensetzung der Versuchsatmosphäre liegen dann die wäßrigen Lösungen der entsprechenden Karbonate und Sulfate vor. Der Verlauf der Sättigungskurven und die Bodenkörper, die in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur mit diesen Lösungen im Gleichgewicht stehen, können der Literatur entnommen werden (z.B. Gmelin, Handbuch der Chemie). Mit ihrer Hilfe läßt sich die Zusammensetzung der Korrosionsschichten der einzelnen Versuchsreihen erklären.

Schematisch lassen sich die bei der Verwitterung von Glas ablaufenden Vorgänge folgendermaßen darstellen:

Grenzfläche
Luft - Wasser

Aufnahme von SO_2 und CO_2 durch H_2O

Im Wasser

Dissoziation: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
 $\text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$

Oxidation: $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_4^-$

Grenzfläche
Wasser - Glas

Ionenaustausch: $\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ \rightleftharpoons 3 \text{H}^+$

Bei Überschreitung der Löslichkeit
Kristallisation der entsprechenden
Verbindungen.

5.6.2 Bewitterung mit CO_2

Wenn auch die pH-Werte in den Kondensaten nicht direkt bestimmt werden konnten, so bestätigten die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen doch indirekt die Tatsache, daß beim CO_2 -Angriff wesentlich geringere H^+ -Konzentrationen in den Lösungen vorliegen als bei der Einwirkung von SO_2 . Auch die Ergebnisse von El Shamy zeigen, daß die Auslaugung mehrkomponentiger Gläser deutlich vom pH-Wert abhängt (11). Die Untersuchungen wurden an einem Glas der Zusammensetzung 60 SiO_2 , 20 Na_2O und 20 CaO (Mol-%) durchgeführt, das mit denen der vier Modellgläser dieser Arbeit vergleichbar ist. Zwischen pH 1 und pH 3 nehmen die ausgelaugten Alkali- und Erdalkalimengen rasch ab und bleiben beim Angriff schwach saurer Lösungen bis zu pH 9 annähernd konstant gering (Abb. 14).

Kaliumkarbonat wurde bei dieser Versuchsreihe nicht gefunden, obwohl Kalium ebenso aus dem Glas herausgelöst wird wie Calcium. Andererseits ist primär mit dem Reaktionsprodukt zu rechnen, das im entsprechenden System die geringste Löslichkeit besitzt. Diese ist für Calciumkarbonat schon in reinem Wasser sehr klein; durch die Anwesenheit von Kaliumionen wird sie noch weiter verringert. Offensichtlich wird das aus der Atmosphäre absorbierte CO_2 rasch und vollständig mit Calcium umgesetzt, so daß die Bildung von Kaliumkarbonat verhindert wird.

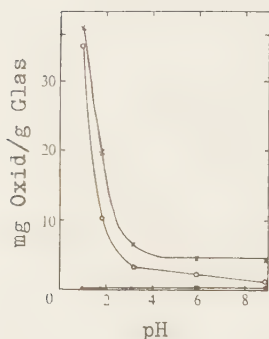


Abb. 14

pH-Abhängigkeit der
Auslaugung (11)

x Na₂O
o CaO
• SiO₂

5.6.3 Bewitterung mit SO₂ und CO₂

Bei der Bewitterung mit SO₂, CO₂ und H₂O sind die Verhältnisse komplizierter. Es liegen Kondensatlösungen vor, die H⁺-, Ca²⁺-, K⁺-, SO₄²⁻- und CO₃²⁻-Ionen enthalten. Die gelösten Kalium- und Calcium-Mengen werden von der hydrolytischen Beständigkeit der Gläser bestimmt, die Konzentrationen der Sulfat- und Karbonationen vom Absorptionsverhalten und den Löslichkeiten der Gase.

Nach der Röntgenanalyse war Syngenit die am häufigsten und in vielen Fällen auch einzige Verbindung, die nach der ersten Woche Bewitterung entstanden war. Gorgeyit (Pentacalciumsulfat), Kaliumsulfat und -karbonat wurden vereinzelt gefunden. Letzteres hatte sich bei starker Wasserkondensation auf den Glasproben wieder aufgelöst. Die Bildung

von Calciumsulfat (Gips und Halbhydrat) wurde durch den erhöhten Wasserdampfgehalt der Atmosphäre begünstigt.

Wenn zunächst davon ausgegangen wird, daß die gelösten Mengen an CO_3^{2-} im Vergleich zu SO_4^{2-} vernachlässigbar sind, liegt eine wäßrige Lösung aus Kalium- und Calciumsulfat vor. (Die Annahme ist zumindest für die Proben zutreffend, auf denen kein Karbonat nachgewiesen wurde). Abb. 15 zeigt den Verlauf der Sättigungskurven im System $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 60°C und 100°C . (Daraus läßt sich der Kurvenverlauf bei der Versuchstemperatur von 69°C ungefähr abschätzen). Syngenit, in den Diagrammen mit Ks.Cs.1 bezeichnet, ist in diesem System in einem weiten Bereich derjenige Bodenkörper, mit dem die Lösung im Gleichgewicht steht. Bei höherem Calciumgehalt steht die Lösung mit Gorgeyit (Ks.5Cs.1) bzw. Calciumsulfat (Cs) im Gleichgewicht. Anstelle von CaSO_4 tritt aber in der Regel $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gips - auf (metastabiles Gleichgewicht).

Nach den Ergebnissen der Versuche zur Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit der Gläser werden beim Angriff wäßriger Lösungen zunächst bevorzugt die Kaliumionen aus dem Netzwerk entfernt (vgl. Anfangsverlauf der Kurve in Abb. 3). Das entspricht einem Punkt in der rechten unteren Ecke im Diagramm der Abb. 15. Beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts bildet sich Kaliumsulfat bzw. Syngenit. Mit zunehmender Versuchsdauer wandert die Zusammensetzung der Lösung nach links, da immer mehr

Calcium aus dem Glas diffundiert. So gelangt man allmählich in den Bereich, in dem die Kristallisation von Gips stattfindet.

Tatsächlich entspricht auch die Reihenfolge, in der die nachgewiesenen Phasen entstanden sind, einer Zunahme des aus dem Netzwerk entfernten Calciums im Laufe der Korrosion.

Kaliumsulfat wurde ausschließlich auf Proben von Glas 3 gefunden, der Zusammensetzung, aus der zu Beginn des Wasserangriffs die größten Kaliummengen ausgelaugt wurden. Seine Entstehung beschränkte sich auf die erste Woche der Bewitterung. Im weiteren Versuchsverlauf nahmen die ausgelaugten Ca-Mengen soweit zu, daß in jedem Fall Syngenit als Reaktionsprodukt entstand. Gemäß dem großen Bereich, in dem Syngenit als Bodenkörper auftritt, war dieses Sulfat die vorherrschende Phase unter den Korrosionsprodukten

Die Extraktion des Calciums aus dem Glas wurde durch einen höheren Wasserdampfgehalt der Atmosphäre eindeutig begünstigt und daher auch die Bildung von Calciumsulfat. Denn zum einen hatten sich Gips (Cs_2) und Halbhydrat, das in einer echten wässrigen Lösung allerdings nicht als Bodenkörper auftritt, während der ersten beiden Wochen Bewitterung nur auf den Unterseiten der Proben der untersten Lage gebildet. Hier hatte die erwähnte Wasserdampfkondensation zu einer lokalen Erhöhung der Luftfeuchtigkeit geführt.

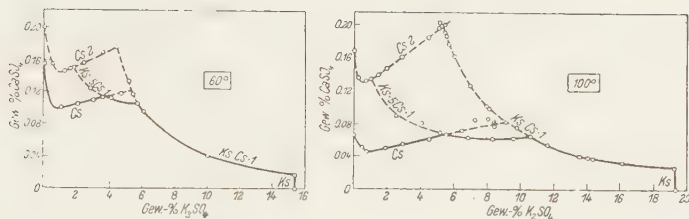


Abb. 15 Sättigungskurven im System K_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O
Ergänzung auf 100% mit H_2O

Zum anderen war nach der dritten Woche, in deren Verlauf durch die zyklische Temperaturänderung eine verstärkte Wasserkondensation auf den Proben induziert worden war, bevorzugt Calciumsulfat entstanden.

Aus der Bildung von Kaliumkarbonat während der ersten 14 Tage muß geschlossen werden, daß sich unter den gegebenen Bedingungen (69°C , 80-88% rel. Feuchtigkeit) keine echten Wasserfilme auf den Glasoberflächen bilden konnten. Andernfalls hätten wegen der raschen Sättigung mit SO_2 Lösungen mit K^+ -, HSO_4^- - und HCO_3^- -Ionen existieren müssen. In diesem System ist bis zu einem K_2CO_3 -Anteil der Lösung von 57 Gew.-% Kaliumsulfat der Bodenkörper. Als Korrosionsprodukt müßte daher K_2SO_4 und nicht $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ entstehen. Da auf Glas absorbiertes Wasser eine wesentlich höhere CO_2 -Aufnahmefähigkeit als kondensiertes Wasser besitzt (14), widerspricht die Entstehung von Kaliumkarbonat im vorliegenden Fall nicht der Tatsache, daß unter normalen Bedingungen im wesentlichen SO_2

für die Korrosion verantwortlich ist. Das wird im Gegenteil dadurch bestätigt, daß als Folge der periodischen Kondensation, d. h. unter Bedingungen, die der natürlichen Verwitterung besser entsprechen, während der folgenden 7 Tage Kaliumkarbonat vollständig aufgelöst wurde und nur noch Sulfate entstanden.

6. UNTERSUCHUNGEN MIT DER INFRAROTREFLEXIONS- SPEKTROSKOPIE

6.1 Meßmethode

Die Energie der Infrarotstrahlung liegt im gleichen Bereich wie die Anregungsenergien von Molekülschwingungen. Änderungen in der örtlichen Symmetrie der Molekülgruppen führen in der Regel zu deutlichen Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen. Die IR-Spektroskopie eignet sich daher hervorragend zur Bestimmung von Strukturänderungen, die z. B. infolge chemischer Reaktionen auftreten. Üblicherweise wird für die Untersuchung von Feststoffen eine tablettenförmige Probe hergestellt, deren Absorptionsmaxima bei der Durchstrahlung mit IR-Licht bestimmt werden. Da viele Substanzen gerade im IR-Bereich stark absorbieren, werden sie pulverisiert und in geringen Konzentrationen in IR-durchlässigen Stoffen eingebettet. Auch Glas zählt zu den Materialien, die normalerweise nicht zerstörungsfrei mit der Durchstrahlungsmethode untersucht werden können.

Die IR-Reflexionsspektroskopie bietet die Möglichkeit, Molekülschwingungen in stark absorbierenden Festkörpern ohne Zerstörung der Probe zu untersuchen. Sie besitzt gleichzeitig den Vorteil, daß nur die Moleküle einer dünnen Oberflächenschicht mit der Strahlung in Wechselwirkung treten.

Die Eindringtiefe der IR-Strahlung lässt sich mit der Beziehung

$$t = \frac{\lambda_0}{4\pi\kappa n}$$

berechnen (6). Dabei ist λ_0 = Wellenlänge der Strahlung, n = Realteil des Brechungsindex, κ = Imaginärteil des Brechungsindex. Für Glas ergibt sich mit den Werten von Simon (25) im gemessenen Bereich eine Eindringtiefe von 0,5 μm . Da von stark absorbierenden Substanzen gerade die Wellenlängen der Absorptionsbanden besonders gut reflektiert werden, ist der Intensitätsverlauf des Reflexionsspektrums komplementär zu dem des entsprechenden Absorptionsspektrums. Eine ausführliche Darstellung der IR-Reflexionsspektroskopie findet sich bei Wendlandt und Hecht (29).

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden an einem Beckman-Zweistrahlspektrometer, Modell IR 4250, durchgeführt. Abb. 16 zeigt die Anordnung der Probe und der Reflexionseinheiten im Strahlengang. Das Licht wurde durch einen Spiegel mit einem Einfallswinkel von 20° auf die Probenoberfläche gelenkt, von dort reflektiert und wieder in die Ausgangsrichtung zurückgestrahlt. Im Gang des Referenzstrahls befand sich in der Stelle der Probe ein Aluminiumspiegel.

Grundsätzlich ist die Angabe der reflektierten Intensität in absoluten Einheiten durch Vergleich

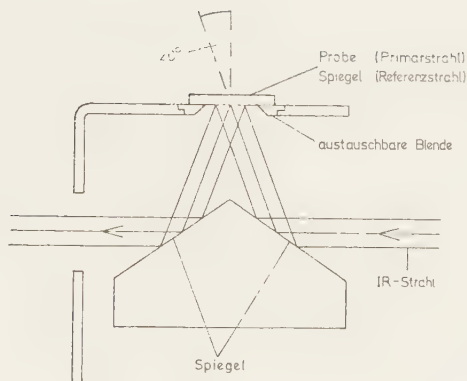


Abb. 16

Reflexionseinheit zur Aufnahme von IRR-Spektren

mit der von einem Metallspiegel reflektierten Strahlung (100%) möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber auf eine Angabe der Absolutwerte verzichtet. Die auf den Glasoberflächen entstandenen Reaktionsprodukte verursachten eine Streuung der reflektierten Strahlung, die zu Intensitätsverlusten von über 80% führte. Bei gleicher Geräteeinstellung wäre es dann nicht mehr möglich gewesen, die genaue Lage der Reflexionsbanden zu bestimmen. Daher wurde das Gerät vor jeder Messung auf die größtmögliche Empfindlichkeit eingestellt.

6.2 Die IR-Reflexionsspektren von Silicatgläsern

Die IR-Spektren der kristallinen und amorphen Modifikationen des SiO_2 besitzen alle den gleichen Grundcharakter, der von den Schwingungstypen des SiO_4 -Tetraeders als dem kleinsten gemeinsamen Baustein bestimmt wird. Für die Feinstruktur der Spektren sind die Symmetrieeigenschaften der Elementarzelle des kristallographischen Gitters verantwortlich. Glas als amorphes Festkörper kann im herkömmlichen Sinn keine Elementarzelle zugeschrieben werden: zur Interpretation der Strukturfeinheiten seines IR-Spektrums wurden deshalb Modelle verwendet, denen die Symmetrieeigenschaften der kristallinen SiO_2 -Modifikationen zu Grunde liegen (2, 13, 16). Mit zunehmender Differenzierung der Spektreninterpretation wuchs die Anzahl der Atome, aus denen formal die kleinste Schwingungseinheit gebildet wurde. Die Banden wurden nun nicht mehr als die Normalschwingungen der SiO_4 -Tetraeder betrachtet, sondern als die Schwingungstypen komplizierter Struktureinheiten. Gleichwohl existiert bis heute keine vollständig befriedigende Deutung des IR-Spektrums von reinem Silicatglas.

Abb. 17 zeigt das IR-Reflexionsspektrum eines reinen SiO_2 -Glases. Die starke Bande bei 1110 cm^{-1} wird von der antisymmetrischen Valenzschwingung der Si-O-Atome verursacht (ν_3), die schwache Bande bei 780 cm^{-1} von der symmetrischen ν_1 -Schwingung dieser Atome. Beide Schwingungstypen reagieren sehr

empfindlich auf Strukturänderungen, zum Beispiel auf die Erzeugung von Trennstellen bei der Einführung von Alkalioxiden oder auf den Protonenaustausch bei der Auslaugung. Die Bande bei 450 cm^{-1} wird der Deformationsschwingung ν_4 zugeordnet, bei der sich der O-Si-O-Winkel ändert. Ihre Lage bleibt bei unterschiedlichen Glaszusammensetzungen weitgehend unbeeinflusst. Die Schulter auf der kurzwelligen Seite der Bande bei 1110 cm^{-1} konnte bisher nicht durch einen einfachen Schwingungstyp des SiO_4 -Tetraeders erklärt werden (13, 26).

Die Einführung von Alkali- und Erdalkalitionen in die Glaszusammensetzung führt durch die Bildung der Trennstellen zu einer tiefgreifenden Änderung der Glasstruktur, die sich auch in der Form des IR-Spektrums äußert. Die Anregungsenergie der

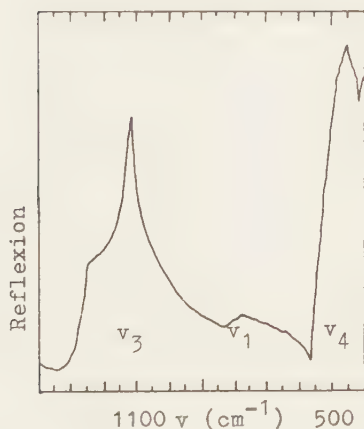


Abb. 17
IRR-Spektrum
von reinem
Kieselglas

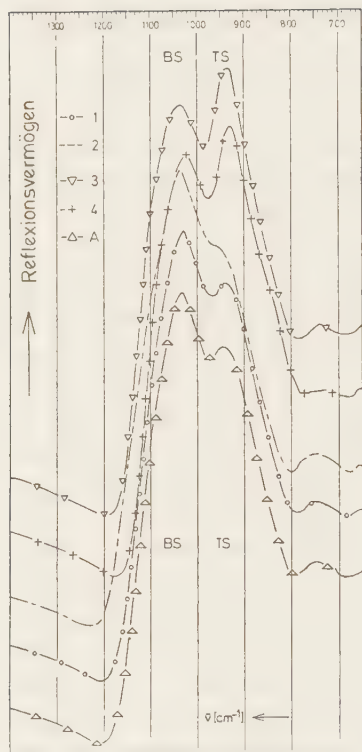


Abb. 18

IRR-Spektren der untersuchten Gläser im unbehandelten Zustand

ν_3 -Schwingung der Trennstellensauerstoffe ist kleiner als die der Brückensauerstoffe, das Reflexionsmaximum bei 1110 cm^{-1} wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung der Bande ein, weil die Verteilung der Bindungsenergien größer wird (13). Mit zunehmender Konzentration von Netzwerkandlerionen spaltet sich die

Bande in zwei relative Maxima auf: in das bei etwa 1040 cm^{-1} der Brückensauerstoffe (BS) und das der Trennstellensauerstoffe (TS) bei etwa 940 cm^{-1} .

Abb. 18 zeigt die IRR-Spektren der vier Modellgläser und des echten mittelalterlichen Glases. Deutlich ist die mit zunehmendem Alkalianteil größer werdende Aufspaltung der Reflexionsbande zu erkennen.

6.3 Die IR-Spektren der bewitterten Gläser

Die bei der Verwitterung der Gläser entstehende Korrosionsschicht ist im Anfangsstadium inhomogen und setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: auf der Glasoberfläche befinden sich die kristallinen Reaktionsprodukte, deren Entstehung notwendigerweise mit der Ausbildung einer dünnen, an Netzwerkwandlerrionen verarmten Glasschicht verknüpft ist. Dementsprechend überlagerten sich in den IR-Spektren der korrodierten Proben die Banden der ausgelaugten Glasoberfläche mit denen der röntgenografisch nachgewiesenen Kristalle.

Zur eindeutigen Zuordnung der Reflexionsbanden wurden von den entsprechenden Sulfaten und Karbonaten Tabletten gepreßt, deren Oberflächen die IR-Strahlung ausreichend gut reflektierten, und ihre Banden mit denen der Glasproben verglichen. Durch trockenes Polieren auf einer Filzscheibe konnten die Kristalle von den Proben entfernt werden, so daß auch die Spektren der ausgelaugten Schichten ohne die Banden der Reaktionsprodukte aufgenommen werden konnten.

Die ebene CO_3 -Gruppe der Karbonate besitzt Banden bei $1470 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$, $875 \text{ cm}^{-1}(\nu_2)$ und $725 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$. Bei den Reflexionsspektren ist die Bande der ν_2 -Schwingung am deutlichsten ausgeprägt. Die Reflexionsbanden der tetraedrischen Sulfatgruppe liegen bei $1170 - 1100 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$, 660 cm^{-1} und $600 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ (19).

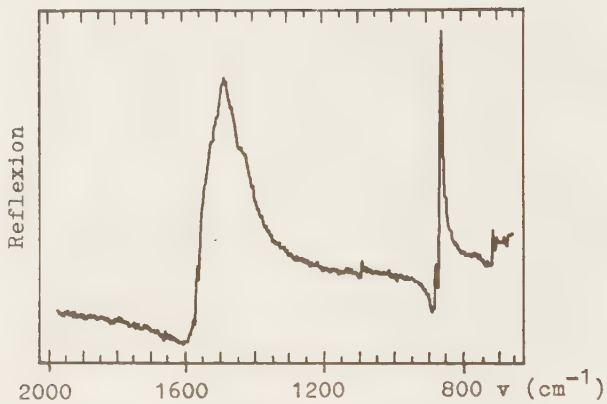


Abb. 19 IRR-Spektrum von Calciumkarbonat

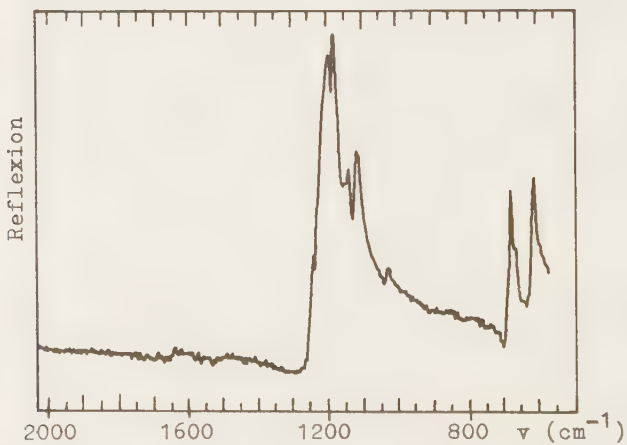


Abb. 20 IRR-Spektrum von Calciumsulfat

Die IR-Spektren der Sulfate und Karbonate (Abb. 19, 20) wurden aufgenommen, um die als Folge der Auslaugung auftretenden Veränderungen der Si-O-Schwingungsbanden sicher von den Banden der kristallinen Reaktionsprodukte unterscheiden zu können.

Die im Verlauf der Korrosionsbehandlung aufgetretenen Veränderungen der IR-Reflexionsspektren wiesen für alle fünf Glaszusammensetzungen den gleichen Grundcharakter auf. Je geringer die chemische Beständigkeit des Glases, desto ausgeprägter waren die von der Entalkalisierung der Oberfläche verursachten Strukturänderungen und damit die Unterschiede zum ursprünglichen Verlauf des IR-Spektrums.

Glas 1, 60% SiO₂, 30% CaO, 10% K₂O

Das Intensitätsverhältnis I_{BS}/I_{TS} nahm im Untersuchungszeitraum langsam und kontinuierlich ab. Gleichzeitig bildete sich bei 1100 cm⁻¹ eine neue Bande aus, die anfangs nur als Knick in der kurzwelligen Flanke des BS-Peaks zu erkennen war. Zusätzlich verschob sich das Reflexionsmaximum der BS-Schwingung zu größeren Wellenlängen. Die Entfernung der kristallinen Reaktionsprodukte von der Oberfläche hatte keinen Einfluß auf die Form des IR-Spektrums (Abb. 21).

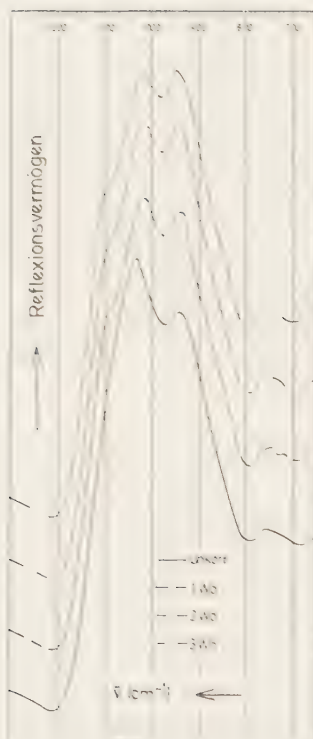


Abb. 21

IRR-Spektren
von Glas 1;
unkorrodiert,
1, 2, 3 Wochen
bewittert

Glas 2, 65% SiO_2 , 25% CaO , 10% K_2O

Glas 2 besaß mit dem höchsten SiO_2 -Gehalt auch die beste chemische Beständigkeit der untersuchten Zusammensetzungen. Folglich waren auch die Veränderungen des IR-Spektrums hier am geringsten. Die Bewitterungsdauer reichte nicht aus, die Intensität der BS-Bande unter die der TS-Bande absinken zu lassen. Die durch eine Schulter bei 1100 cm^{-1} angedeutete neue Bande war hier am schwächsten ausgeprägt. Eine Verschiebung der Banden wurde nicht gefunden (Abb. 22).

Glas 3, 60% SiO_2 , 25% CaO , 15% K_2O

Die geringe chemische Beständigkeit von Glas 3 führte schon nach einer Woche Bewitterung zu einer starken Abnahme der BS-Intensität. Nach der zweiten Woche zeigte die Bande bei 1100 cm^{-1} bei vielen Proben ein ausgeprägtes Maximum, deren Intensität nach der dritten Woche weiter zugenommen hatte. Die ursprüngliche BS-Bande war oft nur noch andeutungsweise zu erkennen. Allgemein hatte sich das Maximum des TS-Peaks geringfügig zu größeren Wellenlängen verschoben (Abb. 23).

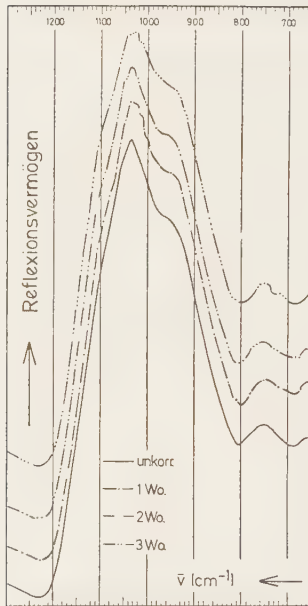


Abb. 22

IRR-Spektren
von Glas 2;
unkorrodert,
1, 2, 3 Wochen
bewittert

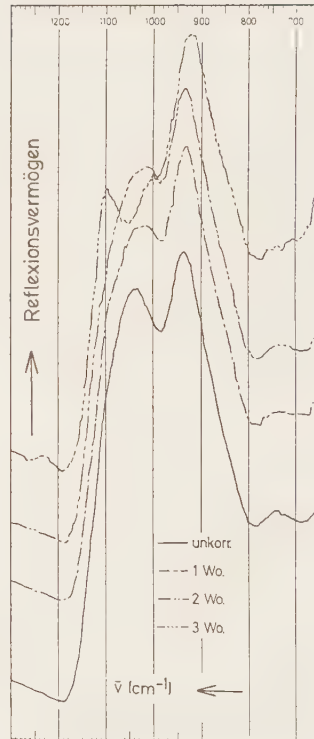


Abb. 23

IRR-Spektren
von Glas 3;
unkorrodert,
1, 2, 3 Wochen
bewittert

Glas 4, 55% SiO_2 , 35% CaO , 10% K_2O

Die stärksten Veränderungen wurden bei den IR-Spektren von Glas 4, der Zusammensetzung mit der geringsten chemischen Resistenz, beobachtet. Die Intensitätsabnahme der BS-Bande war von einer deutlichen Verschiebung des Maximums zu 1000 cm^{-1} begleitet. Wie bei allen anderen Gläsern bildete sich gleichzeitig der Peak bei 1100 cm^{-1} . Zusätzlich war auch bei 905 cm^{-1} noch eine Bande entstanden.

Durch Polieren der Oberfläche verschwand die Bande bei 905 cm^{-1} , das schmale Maximum bei 945 cm^{-1} wurde verbreitert, und auch die Intensität des Peaks bei 1000 cm^{-1} wurde soweit reduziert, daß er nur noch als Schulter zu erkennen war (Abb. 24).

Da im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 900 cm^{-1} keine Banden der bei der Verwitterung entstehenden Sulfate und Karbonate liegen, werden die durch die Politur entfernten Peaks von der äußersten Korrosionsschicht erzeugt.

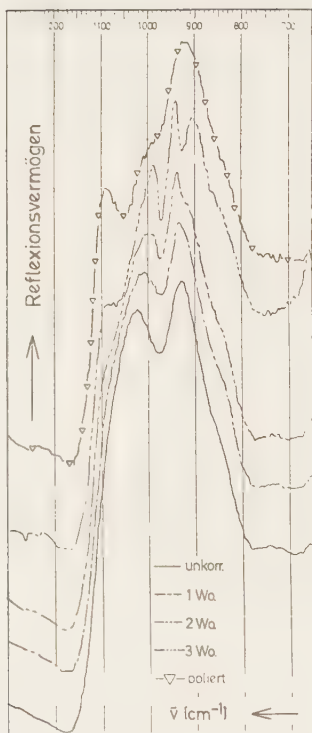


Abb. 24

IRR-Spektren
von Glas 4;
unkorrigiert,
1, 2, 3 Wochen
bewittert

Glas Altenberg, 58% SiO₂, 34% RO, 7,5% R₂O

Nach der ersten Woche Bewitterung hatte die Intensität der BS-Bande nur leicht abgenommen, so daß sich ein relativ günstiges Korrosionsverhalten andeutete. Um so drastischer änderte sich die Form des IR-Spektrums während der zweiten Woche: der BS-Peak war bis auf die leichte Andeutung einer Schulter völlig verschwunden, das Spektrum besaß nur noch die breite Bande der TS-Schwingung und den neu entstandenen kleinen Peak bei 1200 cm⁻¹ (die starke Reflexion bei 660 cm⁻¹ wird von Gips verursacht). Nach der dritten Woche besaß das IR-Spektrum eine starke Bande im Bereich um 1050 cm⁻¹, die offensichtlich der Bande bei 1100 cm⁻¹ der Modellgläser entspricht. Im langwelligen Bereich wurde eine Bande zwischen 850 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹ sichtbar, die teilweise als Schulter, teilweise als breiter Peak ausgebildet war (Abb. 25).

Die Politur der Oberfläche veränderte die Intensitätsverhältnisse des IR-Spektrums, doch sein ursprünglicher Grundcharakter blieb erhalten. Das Maximum des 1050 cm⁻¹-Peaks lag jetzt bei 1080 cm⁻¹. Das bei 1240 cm⁻¹ gelegene Maximum ging über in eine breite Schulter. Die beiden Banden bei 900 cm⁻¹ und um 800 cm⁻¹ überlagerten sich mehr oder weniger stark (Abb. 26).

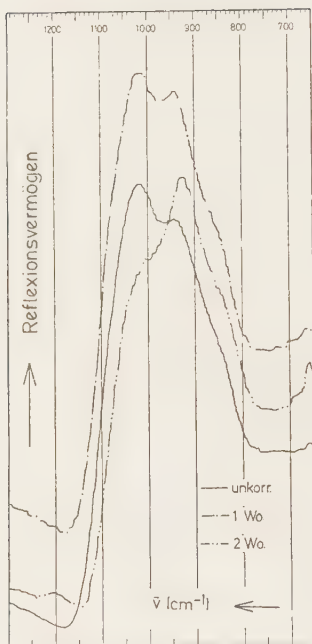


Abb. 25

IRR-Spektren von
Glas Altenberg;
unkorrodert,
1, 2 Wochen
bewittert

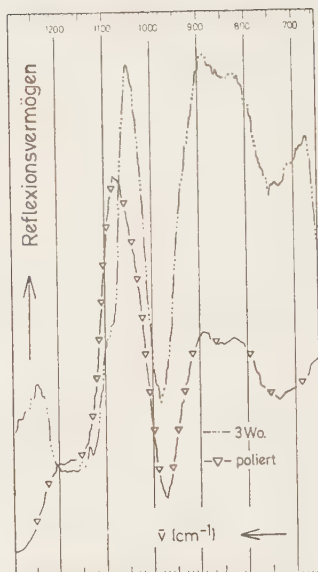


Abb. 26

IRR-Spektren von
Glas Altenberg;
3 Wochen bewittert,
mit und ohne Reak-
tionsprodukte

Die vergleichende Darstellung der IR-Spektren aller fünf Gläser nach drei Wochen Bewitterung läßt die Systematik ihrer Veränderungen erkennen (Abb. 27). Das Intensitätsverhältnis I_{BS}/I_{TS} nimmt mit fortschreitender Verarmung an NW-Ionen der Korrosionsschicht ab, gleichzeitig entsteht eine neue Bande bei 1100 cm^{-1} . Die chemische Beständigkeit bestimmt die Geschwindigkeit, mit der diese Bande wächst; ihre Lage ist aber nahezu unabhängig von der Zusammensetzung. Bei den Gläsern 3, 4 und Altenberg ist zusätzlich eine Verschiebung des TS-Peaks nach 900 cm^{-1} zu beobachten.

6.4 Deutung der IR-Spektren

6.4.1 Unbehandelte Oberflächen

Die eingangs erwähnten Deutungsversuche des IR-Spektrums von reinem SiO_2 -Glas basieren auf mehr oder weniger komplizierten Strukturmodellen. Die Tatsache, daß die Spektren von Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern mit vergleichbaren Mengenanteilen an Netzwerkwanderionen große Ähnlichkeit besitzen (24), legt die Vermutung nahe, daß die auftretenden Schwingungsbanden auf die Schwingungstypen des SiO_4 -Tetraeders zurückgeführt werden können.

Anzahl und Art der möglichen Schwingungen werden von der Symmetrie der Umgebung des Si-Atoms

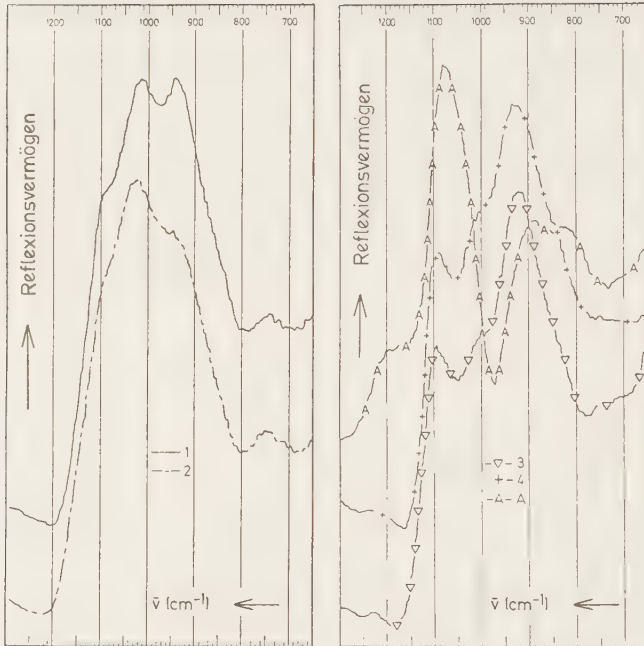


Abb. 27

IRR-Spektren der Gläser 1, 2, 3, 4 und Altenberg;
3 Wochen bewittert; 3, 4 und Altenberg ohne Reak-
tionsprodukte

bestimmt. Im reinen Kieselglas sind die vier Ecken eines Tetraeders gleichwertig, weil sie alle Verknüpfungen zu benachbarten Tetraedern darstellen. Die örtliche Symmetrie dieser Si-Atome läßt sich mit der Punktgruppe T_d beschreiben.

Die Einführung von Kalium- und Calciumionen in ein Glas und die damit verknüpfte Bildung von Trennstellen verringert die Symmetrie der Umgebung zumindest eines Teils der Siliciumatome. Ist die Konzentration so hoch, daß durchschnittlich jeder Tetraeder eine Trennstelle aufweist (Glas 2), ist die Punktgruppe der örtlichen Si-Umgebung C_{3v} . Wird der Anteil an Fremdionen weiter erhöht, entstehen auch nennenswerte Anteile von Tetraedern mit zwei Trennstellen (Glas 1,3,4 und Altenberg). Die entsprechende Symmetriegruppe ist dann C_{2v} .

Wilson, Decius und Cross (30) berechneten die Resonanzfrequenzen der Normalschwingungen und stellten die beim Übergang von T_d nach C_{3v} und C_{2v} auftretenden Schwingungen in einem Übersichtsdiagramm dar. Mit diesem Schema lassen sich die IR-Spektren der Gläser deuten. Die Schwingungen der Tetraeder mit der Symmetrie C_{3v} erzeugen Banden bei

- 1050 cm^{-1} : symmetrische (A_1) und antisymmetrische (E) Schwingung der Brückensauerstoffatome, BS-Peak
- 950 cm^{-1} : Schwingung der Trennstellensauerstoffatome (A_1), TS-Peak

Schwingungs- arten:	 Schwingung i. d. Zei- chenebene	 Schwingung d. Sauerstoffatoms nach oben	 Schwingung d. Sauerstoffatoms nach unten
Symmetrie:	C_{2v} 	T_d 	C_{3v} 
	850 cm ⁻¹  TSS A_1		TSS 950 cm ⁻¹  A_1
	1000 cm ⁻¹  BSS		BSS 1050 cm ⁻¹ 
	950 cm ⁻¹  TSS B_1		
	1000 cm ⁻¹  BSS B_2		BSS 1050 cm ⁻¹  E
		F_2   1100 cm ⁻¹	

Mögliche Si-O-Valenzschwingungen im SiO₄-Tetraeder
bei unterschiedlicher Tetraedersymmetrie

unbezeich- Brückensauerstoff
nete Ecke

TS Trennstellensauerstoff

BSS Schwingung des Brückensauerstoffs

TSS Schwingung des Trennstellensauerstoffs

In Gläsern mit mehr als 33 Mol-% Netzwerk-wandleroxiden tragen auch die Schwingungen der Tetraeder der Symmetrie C_{2v} zur Reflexion der IR-Strahlung bei. Diesen werden folgende Banden zugeordnet:

- 1000 cm^{-1} : symmetrische (A_1) und anti-symmetrische (B_2) Valenz-schwingung der Brückensauerstoffatome
- 950 cm^{-1} : antisymmetrische (B_1) Valenz-schwingung der Trennstellen-sauerstoffatome
- 850 cm^{-1} : symmetrische (A_1) Valenz-schwingung der Trennstellen-sauerstoffatome

Die tatsächlich beobachteten Werte der Anregungsfrequenzen weichen um geringe Beträge von den berechneten ab. Die asymmetrische Schwingung wird von etwas höheren Frequenzen angeregt, die Bande der symmetrischen Schwingung ist geringfügig zu niedrigeren Werten verschoben (22). Zusätzliche Verschiebungen können durch die Überlagerung der Schwingungsbanden von C_{3v} und C_{2v} verursacht werden.

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß in allen Gläsern die Zahl der Tetraeder der Symmetrie C_{3v} überwiegt. Die Banden werden also vor allem von den Schwingungen der Tetraeder mit einem Trennstellensauerstoff verursacht. Die Schwingungen der Tetraeder der Symmetrie C_{2v} sind nur an einem schwachen Knick der Reflexionskurve bei 850 cm^{-1} in den Spektren der Gläser 3, 4 und Altenberg zu erkennen. Sie werden von den symmetrischen Valenzschwingungen der beiden Trennstellensauerstoffe verursacht (Abb. 28).

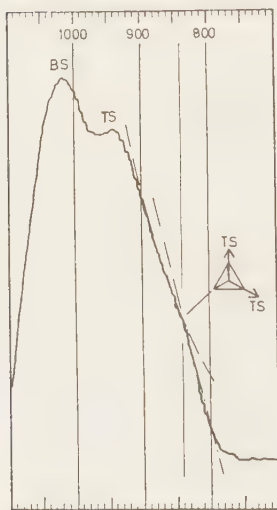


Abb. 28

IRR-Spektrum von
Glas Altenberg;
Bande bei 840 cm^{-1}

Glas	1	2	3	4
SiO ₂ (Mol-%)	60	65	60	55
CaO (Mol-%)	30	25	25	35
Ca-Trenn- stellen pro Tetraeder	1	0,77	0,83	1,27
K ₂ O (Mol-%)	10	10	15	10
K-Trenn- stellen pro Tetraeder	0.33	0,31	0,5	0,36
Ca- + K- Trennstellen pro Tetraeder	1,33	1,08	1,33	1,64

Tab. 4 Trennstellenkonzentrationen
in den vier Modellgläsern

Auffallend ist, daß die Aufspaltung der Valenzschwingungsbande, das ist der Abstand zwischen den Maxima der Trennstellen- und Brückensauerstoffbande, trotz erheblicher Unterschiede in den Zusammensetzungen bei allen Gläsern annähernd gleich ist. Eine deutliche Abhängigkeit zeigten dagegen die Auflösung der beiden Banden und das Verhältnis ihrer Intensitäten I_{BS}/I_{TS} vom Verhältnis der Kalium- und Calciumanteile (Abb. 29).

Der verschiedenartige Einfluß dieser beiden Ionen läßt sich gut erkennen, wenn man die IR-Spektren ihrer binären Silicatgläser vergleicht. Beim Einbau des einwertigen Kaliums ist die Aufspaltung schon bei Molanteilen von 30% deutlich zu erkennen. Die Auflösung der zwei Banden nimmt rasch zu und ist bei 35 Mol-% K_2O abgeschlossen.

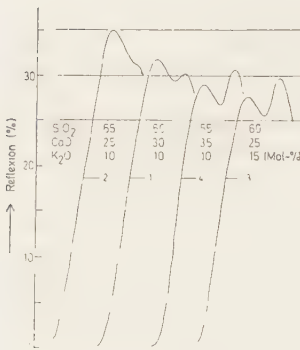


Abb. 29

Zusammenhang von Reflexionsvermögen und Zusammensetzung bei den 4 Modellgläsern

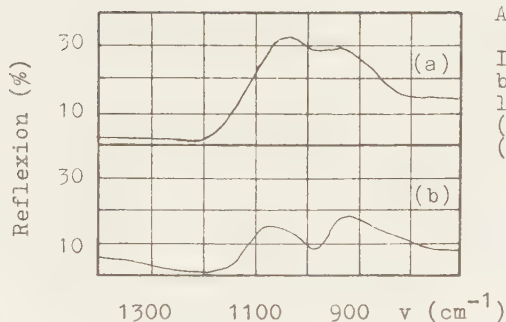


Abb. 30

IRR-Spektren
binärer Si-
licatgläser
(a) 42 Mol-% CaO
(b) 42 Mol-% K₂O

Im Calciumsilicatglas sind die beiden Banden auch bei 40 Mol-% CaO nur schwach voneinander getrennt. Mit der besseren Auflösung ist eine relative Zunahme der TS-Bandenhöhe verbunden, d. h. I_{BS}/I_{TS} besitzt bei gleichen Molanteilen für das Kaliumsilicatglas kleinere Werte als für das Calciumsilicatglas. Das absolute Reflexionsvermögen jedoch wird durch CaO weniger beeinträchtigt als durch K₂O (Abb. 30).

Beim Austausch von zweiwertigen gegen einwertige Netzwerkandlerionen in Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern ist daher mit folgenden Veränderungen im IR-Spektrum zu rechnen:

- einer besseren Auflösung der beiden Valenzschwingungsbanden
- mit einer relativen Intensitätszunahme der TS-Bande, d. h. einer Verringerung (Abnahme) des Wertes von I_{BS}/I_{TS}

- einer stärkeren Abnahme des absoluten Reflexionsvermögens

Mit anderen Worten, die Störung des Netzwerks, die durch die Trennstellen der einwertigen Kationen hervorgerufen wird, ist größer als die der Trennstellen zweiwertiger Kationen.

Aus Abb. 29 ist zu entnehmen, daß die Unterschiede der IR-Spektren der vier Modellgläser in der beschriebenen Weise vom Kalium- und Calciumgehalt abhängen. Mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt (Glas 2, 1, 4) ebenso wie bei der Erhöhung des K_2O -Anteils bei konstantem SiO_2 -Gehalt (Glas 1, 3) werden das Reflexionsvermögen und der Wert für $I_{\text{BS}}/I_{\text{TS}}$ kleiner. Und obwohl Glas 4 die größte Gesamtmenge an Netzwerkwandlersonen enthält, ist wegen seines höheren CaO -Gehalts sein Reflexionsvermögen besser und $I_{\text{BS}}/I_{\text{TS}}$ größer als von Glas 3.

Wie bereits oben erwähnt wurde, besteht offensichtlich ein direkter Zusammenhang zwischen der Wertigkeit der Netzwerkwandlersonen und der Auflösung der beiden Si-O-Valenzschwingungsbanden. Einer geringen Auflösung entsprechen Schwingungszustände, deren Anregungsfrequenzen zwischen denen der Brückensauerstoff- und Trennstellensauerstoffschwingung liegen. Da die Symmetrie der SiO_4 -Tetraeder Art und Anzahl der möglichen Si-O-Schwingungen bereits bestimmt, muß davon ausgegangen werden, daß die zusätzlichen Schwingungszustände

von unterschiedlichen Lagen der Kationen zu den Trennstellensauerstoffen verursacht werden.

Die Netzwerkwandlerionen werden versuchen, die für sie energetisch günstigsten Plätze bezüglich der Si-O-Bindungsachse einzunehmen. Die einwertigen Ionen werden darin nur durch die räumliche Anordnung der benachbarten Atome behindert. Bei den zweiwertigen Erdalkalien tritt beim Versuch, die günstigste Lage zu einer Si-O-Bindungsachse einzunehmen, die Behinderung durch die Bindung an den zweiten Sauerstoff hinzu. Das heißt, die Erdalkalien müssen die energetisch günstigste Lage zwischen z w e i Si-O-Bindungsachsen finden, sind dabei aber weitaus weniger beweglich als die einwertigen Alkalien. Da anzunehmen ist, daß wegen der fehlenden Fernordnung im Glas zwei benachbarte Si-O-Bindungsachsen (O=Trennstellensauerstoff) nicht so zueinander ausgerichtet sind, daß ein zweiwertiges Netzwerkwandlerion den für beide Bindungen gleichzeitig energetisch günstigsten Platz einnehmen kann, ist seine Lage also ungünstiger als die entsprechenden Positionen zweier einwertiger Ionen. Da die Orientierung der Si-O-Bindungsachsen vielmehr einer gewissen Verteilung unterliegt, ist für die Alkalionen die Lage zu diesen Achsen eindeutiger festgelegt als für die Erdalkalitionen.

Der energetisch günstigsten Lage der Netzwerkwandlertonen (NW) entspricht ein bestimmter Wert für den von der Anordnung NW-O-Si eingeschlossenen Winkel. Wegen der großen Unbeweglichkeit der zweiwertigen Erdalkalitionen ist aufgrund der zwischen ihnen und den Trennstellensauerstoffen wirkenden Kräfte eine Auslenkung der Sauerstoffatome aus ihrer Gleichgewichtslage und damit eine leichte Deformation der SiO_4 -Tetraeder zu erwarten. Die Resonanzfrequenzen dieser gestörten Trennstellentetraeder liegen wegen der Behinderung der Si-O-Schwingung (O=Trennstellensauerstoff) bei etwas höheren Wellenzahlen, d. h. zwischen der BS- und TS-Bande und sind deshalb für die geringere Auflösung verantwortlich.

Nun kann auch die relative Intensitätszunahme der TS-Bande beim Übergang von Calcium- zu Kaliumsilicatgläsern gedeutet werden: mit ansteigendem Kaliumanteil nimmt die Anzahl der eindeutiger definierten Netzwerkwandlerplätze im gleichen Ausmaß zu wie die zweiwertigen Kationen im Netzwerk ausgetauscht werden.

6.4.2 Korrodierte Oberflächen

Vergleicht man die IR-Spektren der weniger beständigen Zusammensetzungen 3, 4 und Altenberg nach dreiwöchiger Bewitterung mit dem eines reinen Silicatglases, fällt zunächst die gemeinsame Bande bei 1100 cm^{-1} auf (Abb. 27). Verschärft man die Korrosionsbedingungen durch eine Behandlung in



Abb. 31

IRR-Spektren von
reinem Kieselglas;

Glas 4
3 Wochen bewittert
1h in 0,5n HCl ausgelaugt

verdünnter Salzsäure, erhält man ein IR-Spektrum, das fast völlig mit dem des reinen SiO_2 -Glasses übereinstimmt (Abb. 31). Es liegt die Vermutung nahe, daß in allen drei Fällen - Bewitterung, Auslaugung, unbehandelte SiO_2 -Oberfläche - die Bande bei 1100 cm^{-1} vom gleichen Typ einer Si-O-Schwungung verursacht wird.

Die beim Austausch von Calcium und Kalium gegen H^+ entstandenen Silanolgruppen kondensieren bei ausreichender Konzentration und geben dabei Wasser ab:



Dieser Vorgang wurde von Scholze (23) eingehend untersucht. Als Folge der Wasserabspaltung entstehen in der ausgelaugten Schicht eine größere Zahl von Tetraedern mit vier Brückensauerstoffen, d. h. ihre Symmetrie geht von C_{2v} und C_{3v} über in T_d .

Es entsteht also im Verlauf der Korrosion eine an Netzwerkwanderionen verarmte SiO_2 -Schicht, deren kleinste Strukturelemente die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzen wie die des reinen Kieselglases. So erklärt sich die Entstehung der Bande bei 1100 cm^{-1} , die der antisymmetrischen Valenzschwingung der Si-O-Atome (F_2) mit der örtlichen Symmetrie T_d zugeordnet wird. In Übereinstimmung mit der guten chemischen Beständigkeit tritt sie bei den Gläsern 1 und 2 nur wenig in Erscheinung, während sie bei den anderen Zusammensetzungen gut ausgebildet ist.

Die Wasserabspaltung als Folge der Silanolgruppenkondensation wird auch durch eine breite Bande bei 1640 cm^{-1} in den Spektren der korrodieren Proben, deren Reaktionsprodukte vor der Untersuchung entfernt worden waren, bestätigt. Sie wird

von der Deformationsschwingung (ν_2) des H_2O -Moleküls verursacht. Da die wasserhaltigen Reaktionsprodukte nicht mehr vorhanden waren und die Empfindlichkeit des IR-Spektrometers nicht ausreichte, absorbiertes Wasser nachzuweisen, kann diese Bande nur von den abgespaltenen, in den Hohlräumen des SiO_2 -Netzwerks eingebauten H_2O -Molekülen stammen (Abb.32).

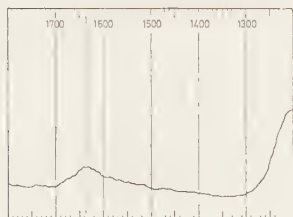


Abb. 32

H_2O -Deformations-
schwingung im IRR-Spek-
trum von Glas 4,
3 Wochen bewittert

Die übrigen Veränderungen im Verlauf der Reflexionskurven - Intensitätszunahme und Verschiebung der TS-Banden (Abb. 23-27) - sind vor allem auf die Auslaugung der Calciumionen zurückzuführen. Beim Austausch von Kalium gegen Protonen sind keine großen Änderungen in den IR-Spektren zu erwarten. Aber der Ersatz von Ca^{2+} durch H^+ entspricht dem von Calcium gegen Kalium, das heißt deutliche Ausbildung der TS-Banden.

Da in den Gläsern 3, 4 und Altenberg zwischen 30% und 60% der Tetraeder zwei Trennstellen aufweisen, bedeutete der Austausch des Calciums vor allem auch eine Zunahme der TS-Schwingungen der Symmetrie C_{2v} .

Die Überlagerung der TS-Banden beider Symmetriegruppen verursachte dann die besonders starke Ausbildung des Maximums zwischen 940 cm^{-1} und 900 cm^{-1} , dessen Lage von der Anzahl der in der korrodierten Oberflächenschicht enthaltenen Tetraeder aus C_{2v} bestimmt wurde. Auch die Verschiebung der BS-Bande von 1040 cm^{-1} gegen 1000 cm^{-1} war auf die entsprechenden Schwingungen der Tetraeder dieser Symmetrie zurückzuführen.

Ohne endgültige Deutung muß die Bande bei 1240 cm^{-1} bleiben. Als echtes Maximum trat sie nur in den Spektren der korrodierten Proben aus Altenberger Glas auf. In den Spektren der Zusammensetzungen 3 und 4 besaß sie nur eine geringe Intensität. Ihre mit der Bewitterungsdauer zunehmende Intensität beweist, daß sie in unmittelbarem Zusammenhang mit den strukturellen Veränderungen steht, die als Folge der Korrosion auftreten.

Nach dem Polieren der ausgelaugten Oberflächen war das Maximum in den Spektren der Altenberger Proben verschwunden. An seiner Stelle zeigte das IR-Spektrum eine Schulter wie sie bei reinem Kieselglas, SiO_2 -Gel und mit Säure ausgelaugtem Silicatglas gefunden wird. Der Knick im Kurvenverlauf, der die Schulter charakterisiert, lag ungefähr bei der gleichen Frequenz wie das ursprüngliche Maximum. Der Vergleich mit den Spektren der kristallinen Reaktionsprodukte zeigte eindeutig, daß die Bande bei 1240 cm^{-1} nur von Schwingungen

der SiO_4 -Tetraeder verursacht werden konnte. Da diese Schwingungen eine höhere Anregungsfrequenz besitzen als die antisymmetrischen Valenzschwingungen im ideal symmetrischen Netzwerk-tetraeder (T_d), müssen auch die beteiligten Si-O-Einheiten fester aneinander gekoppelt sein. Eine Möglichkeit, die stärkeren Bindungskräfte zu erklären, ist die Annahme von Sauerstoffatomen, die nur an ein Si-Atom gebunden sind und deren zweite negative Ladung durch kein anderes Ion abgesättigt ist. Auf ähnliche Weise versucht Gaskell (13) die an der gleichen Stelle liegende Schulter auf der kurzwelligen Seite der Si-O-Valenzbande von reinem Kieselglas zu deuten.

7. QUANTITATIVE CHARAKTERISIERUNG DER KORROSION

Während der Korrosionsversuche sollte das Fortschreiten des Angriffs nicht nur qualitativ über die Zunahme der Intensität der Röntgenreflexe, sondern auch zahlenmäßig erfaßt werden, um die Gleichmäßigkeit der Korrosion zu überprüfen. Chemisch-analytische Verfahren schieden aus, weil die Oberflächen der Proben für die Dauer der Versuche unverändert bleiben sollten. Es war daher naheliegend, den Korrosionsverlauf mit Hilfe der Intensitäten der IR-Spektren zu charakterisieren.

Clark et al. (7) entwickelten eine Methode, während der Auslaugung von Glasoberflächen durch wäßrige Lösungen aus der Verschiebung des Reflexionsmaximums zu höheren Wellenzahlen die Alkalikonzentration in der ausgelaugten Schicht zu bestimmen. Wegen der Entstehung der neuen Bande bei 1100 cm^{-1} anstelle dieser Verschiebung wurde das Höhenverhältnis $I_{\text{BS}}/I_{\text{TS}}$ der Brücken- und Trennstellensauerstoffpeaks zur Beschreibung des Korrosionszustands gewählt. Die Grenze dieser Methode ist erreicht, wenn die Strukturänderungen in der Glasmatrix zu Bandenverschiebungen bzw. zur starken Abnahme eines Reflexionsmaximums führen. Aus den Werten von $I_{\text{BS}}/I_{\text{TS}}$ können zwar keine absoluten quantitativen Aussagen gewonnen werden, aber als relative Größe ermöglichen sie einen Vergleich von Proben gleicher Zusammensetzung und Korrosionsbehandlung.

1.Wo 2.Wo 3.Wo 1.Wo 2.Wo 3.Wo 1.Wo 2.Wo 3.Wo

G l a s 1

1,04	0,98	0,95	0,93	0,97	0,96	0,96	0,95	0,95	1,01	0,97	0,96	o
1,01	0,99	0,96	1,06	1,06	1,06	1,02	1,00	1,06	1,02	1,00	0,97	u
1,01	0,99	0,96	1,04	1,02	0,97	0,92	0,94	0,91	1,02	1,02	1,03	o
1,03	1,00	1,00	1,02	1,00	0,98	1,00	1,00	0,97	1,02	1,00	1,02	u

G l a s 2

1,19	1,14	1,15	1,14	1,12	1,10	1,16	1,13	1,11	1,15	1,15	1,15	o
1,18	1,17	1,14	1,14	1,14	1,11	1,17	1,14	1,14	1,14	1,13	1,12	u
1,19	1,16	1,01	1,14	1,12	1,11	1,17	1,16	1,14	1,14	1,12	1,12	o
1,19	1,16	1,12	1,16	1,15	1,12	1,14	1,13	1,11	1,17	1,15	1,14	u

Tafel 3: I_{BS}/I_{TS} -Werte von je 8 Proben der Gläser 1 und 2,
nach 1, 2 und 3 Wochen Bewitterung.
Ausgangswerte Glas 1 = 1,14; Glas 2 = 1,20

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurden die I_{BS}/I_{TS} -Werte von zwanzig polierten, unbehandelten Proben gleicher Zusammensetzung berechnet: die größte Abweichung vom Mittelwert betrug 2%.

In Tafel 3 sind die Werte von I_{BS}/I_{TS} in Abhängigkeit von der Zeit angegeben. Mit abnehmender chemischen Beständigkeit der Gläser wuchsen die Schwankungen von I_{BS}/I_{TS} bei Proben gleicher Zusammensetzung. Nach zweiwöchiger Bewitterung war die Differenz zwischen Mittelwert und Standardabweichung für Glas 2 mit 2% noch sehr klein, für Glas 1 wurden schon 5% berechnet und die Gläser 3 und 4 waren nach dieser Zeit bereits so stark angegriffen, daß die Bestimmung von I_{BS}/I_{TS} nicht mehr möglich war.

Die einheitlichen Werte von gleichen Proben zeigten, daß die Korrosion in der Bewitterungskammer überall gleichmäßig erfolgte. Man erkennt außerdem an den geringen Unterschieden der entsprechenden Werte von Proben mit und ohne vorherigen CO_2 -Angriff dessen schwache Wirkung.

8. MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KORRODIERTEN GLASOBERFLÄCHEN

Die überdurchschnittlich gute Ausbildung von Basisreflexen paralleler Ebenen in den Röntgenspektren hatte bereits auf eine extreme Plättchenform der kristallinen Reaktionsprodukte hingewiesen. Dies bestätigten die Untersuchungen im Lichtmikroskop.

Die Abb. 33 - 36 zeigen die Oberflächen der korrodierten Gläser nach 3 Wochen Bewitterung mit SO_2 und CO_2 . Die Kantenlänge der Übersichtsaufnahmen entspricht 1,5 mm, die der Detailaufnahmen 0,15 mm. Bei den abgebildeten Reaktionsprodukten handelt es sich im wesentlichen um Syngenit. Die extreme Orientierung der Kristalle ist gut zu erkennen.

In den Übersichtsaufnahmen läßt sich die Beständigkeit der Gläser an den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen erkennen. Abb. 33 zeigt die Oberfläche von Glas 2. Die Reaktionsprodukte bildeten schmale Säume, die Bereiche von 0,2- 0,3 mm Durchmesser umschließen. Dort zeigten die Proben die Interferenzfarben dünner Plättchen, was auf einen veränderten Brechungsindex in einer dünnen Oberflächenschicht als Folge des Protonenaustausches hinweist. Die umschlossenen Flächen stellen die Orte dar, auf denen sich während der Korrosion Wassertröpfchen gebildet hatten. Die Ausscheidung



Abb. 33 Glas 2

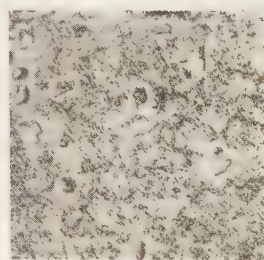
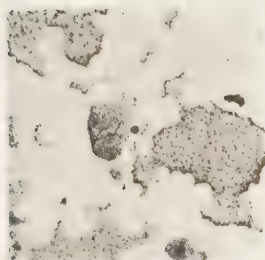


Abb. 34 Glas 1

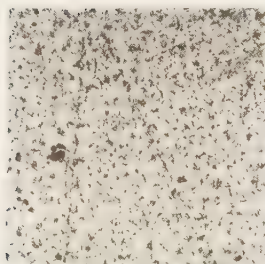
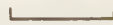


Abb. 35 Glas 3



200 μm



50 μm

der Sulfate erfolgte am Tropfenrand, weil dort die Löslichkeit zuerst überschritten wurde.

Mit abnehmender Beständigkeit waren die Oberflächen gleichmäßiger mit den Reaktionsprodukten bedeckt. Bei Glas 1 wurden bereits ausreichende Mengen an Kalium und Calcium ausgelaugt, um auf der gesamten von den Tröpfchen bedeckten Fläche Kristalle entstehen zu lassen (34).

Die Oberflächen der Zusammensetzung 3 und 4 waren sehr gleichmäßig von den Sulfaten bedeckt (Abb. 35). Abb. 36 zeigt die polierte Oberfläche einer korrodierten Probe von Glas 4. Man erkennt neben den Spuren der Korrosionsprodukte, daß auch die Glasmatrix selbst angegriffen wurde.

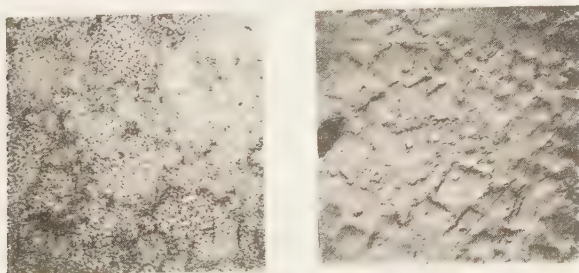


Abb. 36 Glas 4

Abb. 33-36 Oberflächen der Gläser 1-4;
3 Wochen bewittert mit SO_2 , CO_2
und H_2O ; Glas 4 poliert

9. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Folgen des Angriffs von Schwefeldioxid und Kohlendioxid bei Anwesenheit von Wasserdampf auf vier Modellgläser und ein echtes mittelalterliches Glas untersucht. Die kristallinen Reaktionsprodukte wurden mit Röntgenbeugung identifiziert (Diffraktometer), die Strukturänderungen in der Matrix der Glasoberfläche mit der Infrarotreflexionsspektroskopie verfolgt.

Die Bewitterungsversuche wurden bei 69°C und definierten SO_2 - und CO_2 -Partialdrücken, die etwa der zwanzigfachen Konzentration in stark verschmutzter Luft entsprachen, durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug i. a. 80%. Eine Woche lang wurde die Temperatur zyklisch variiert, der Taupunkt dabei im Abstand von 2,5h für jeweils 90 Minuten unterschritten. Der Angriff von CO_2 und H_2O wurde über 70 Tage verfolgt, von SO_2 , CO_2 und H_2O über 21 Tage.

Die Zusammensetzungen der Modellgläser orientierte sich an den Ergebnissen von 138 Analysen mittelalterlicher Gläser.

Während der Versuche hatten sich die gleichen Korrosionsprodukte wie bei der natürlichen Verwitterung gebildet. Die Hauptkomponenten waren

- Syngenit $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$
- Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- Halbhydrat $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$

Calciumkarbonat wurde nur vereinzelt nachgewiesen.

Berechnungen unter Verwendung der Wasserlöslichkeit von CO_2 und SO_2 und der Dissoziationskonstante der entsprechenden Säuren ergaben, daß trotz des selbst in verschmutzter Luft äußerst geringen SO_2 -Partialdrucks - verglichen mit dem von CO_2 - der pH-Wert der SO_2 -Lösungen niedriger ist als der von CO_2 -Lösungen. Damit läßt sich die schädigende Wirkung von SO_2 bei der Verwitterung von Glas auf sein Löslichkeitsverhalten in Wasser zurückführen.

Die IR-Reflexionsspektroskopie erwies sich als eine sehr empfindliche und genaue Methode, den Alkalientzug in der Oberflächenschicht der Gläser über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Das Verhältnis der Bandenhöhen der Brücken- und Trennstellensauerstoffatome lieferte eine Maßzahl, die den Korrosionszustand der Gläser charakterisierte. Folgende Veränderungen wurden in den IR-Spektren beobachtet:

- starke Zunahme der Intensität der Valenzschwingungsbande der Trennstellensauerstoffe

- Verschiebung der Bandenmaxima zu niedrigeren Wellenzahlen
- Ausbildung einer Bande bei 1100 cm^{-1} .

Intensitätszunahme und Bandenverschiebung sind auf den Austausch von Ca^{2+} gegen H^+ zurückzuführen. Die Bande bei 1100 cm^{-1} entsteht durch die Kondensation der beim Protonenaustausch entstandenen Silanolgruppen.

AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich zwar nicht mit aktuellen Schutzmaßnahmen für gefährdete mittelalterliche Kirchenfenster, doch bieten ihre Ergebnisse die Möglichkeit, die Wirksamkeit entsprechender Maßnahmen zu überprüfen.

Bis heute ist es praktisch nicht möglich, die Verwitterung dieser Kunstschatze wirksam zu unterbinden. Große Hoffnungen werden in sogenannten Schutzverglasungen gesetzt, die die direkte Einwirkung von Niederschlägen und damit die Bildung der aggressiven SO_2 -Lösungen verhindern sollen. Weitere Möglichkeiten bestehen im Aufbringen von Kunstharzverbindungen auf der Glasoberfläche oder in ihrer Hydrophobierung durch organische Siliciumverbindungen. Beide Maßnahmen sind jedoch heftig umstritten, da sie nicht reversibel sind und beim Versagen eine beschleunigte Beschädigung der Glasoberfläche befürchtet wird.

Mit der IR-Reflexionsspektroskopie sollte es grundsätzlich möglich sein, die Wirksamkeit und die Einflüsse chemischer und physikalischer Schutzmaßnahmen auf Gläser zu überprüfen und untereinander zu vergleichen. Unter bestimmten Voraussetzungen gestattet sie sogar, die Auslaugung von Glasoberflächen quantitativ zu erfassen (7). Es sollte daher auch möglich sein,

eine Beziehung zwischen der Auslauggeschwindigkeit der Netzwerkwandlerionen und der Temperatur bzw. Schadstoffkonzentration bei Kurzzeitversuchen aus den Ergebnissen der IR-Untersuchungen abzuleiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) I. R. Beattie, The corrosion of glass surfaces, J. Soc. Glass Techn., 36, 37-45, 1952
- 2) J. Bock, G.-J. Su, Interpretation of the infrared spectra of fused silica, J. Amer-Ceram-Soc, 53, 69-73, 1970
- 3) Z. Boksay, G. Bouquet, On the reaction of water molecules with the silicate network in the glass phase, Phys. Chem. Glasses, 16, 81-82, 1975
- 4) Z. Boksay, G. Bouquet, S. Dobos, Diffusion processes in the surface layer of glass, Phys. Chem. Glasses, 8, 140-144, 1967
- 5) Z. Boksay, G. Bouquet, S. Dobos, The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces, Phys. Chem. Glasses, 9, 69-71, 1968
- 6) M. Born, E. Wolf, Principles of Optics Pergamon Press, New York, 1965
- 7) D. E. Clark, E. C. Ethridge, M.F. Dilmore, L.L. Hench, Quantitative analyses of corroded glass using infrared frequency shifts, Glass Techn., 18, 121-124, 1977

- 8) R. W. Douglas, J. O. Isard, The action of water and of sulfur dioxide on glass surfaces,
J. Soc. Glass Techn. 33, 289-335, 1949
- 9) R. W. Douglas, T. M. El-Shamy, Reaction of glasses with aqueous solutions,
J. Amer. Ceram. Soc, 50, 1-7, 1967
- 10) Emissionskataster Köln, Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, (Hrsg.), 88ff, 1972
- 11) T. M. El-Shamy, J. Lewins, R. W. Douglas, The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions,
Glass Techn., 13, 81-87, 1972
- 12) H. Gaar, Untersuchungen über den Alkali-entzug an Kristall- und Bleikristallglas durch Bildung von "Hüttenrauch" und die dadurch bewirkten Oberflächenveränderungen,
Glastechn. Ber., 47, 63-69, 1974
- 13) P. H. Gaskell, D. W. Johnson, The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica,
J. Non-Crystalline Solids, 20, 153-191, 1976

- 14) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie,
8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1973,
Kohlenstoff, Teil C 3, S. 46
- 15) Y. Godron, Bibliographie raisonnée de
l'attaque par les agents atmosphériques
des verres utilisés dans le bâtiment,
Verres Réfract., 30, 495-650, 1976
- 16) R. Hanna, Infrared absorption spectrum
of silicon dioxide,
J. Amer. Ceram. Soc., 48, 595-599, 1965
- 17) L. Holland, The properties of glass
surfaces, S. 138, London, 1966
- 18) D. Knotkova-Cernakova, O. Vlockaij,
Beschaffenheit von Elektrolyten an der
Oberfläche während der atmosphärischen
Korrosion, Zashita metallov., 7, 371-375,
1971
- 19) K. Nakamoto, Infrared and raman spectra
of inorganic and coordination compounds,
3. Auflage, New York, 1978
- 20) R. Newton, persönliche Mitteilungen
- 21) M. Perez y Jorba, G. Tilloca, D. Michel,
J. P. Dallas, Quelques aspects du
phénomène de corrosion des vitraux
anciens des églises françaises,
Verres Refract., 29, 53-63, 1975

- 22) D. M. Sanders, W. B. Person, L. L. Hench,
Quantitative analysis of glass structure
with the use of infrared reflection spectra,
Appl. Spectrosc., 28, 247-255, 1974

- 23) H. Scholze, D. Helmreich, I. Bakardjiev,
Untersuchungen über das Verhalten von
Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren,
Glastechn. Ber., 48, 237-247, 1975

- 24) I. Simon, O. H. McMahon,
J. Amer. Ceram. Soc., 36, 160-164, 1953

- 25) I. Simon, H. O. McMahon,
J. Chem. Physics, 21, 23-30, 1953

- 26) I. Simon, Infrared studies of glass,
in Mackenzie: Modern aspects of the
vitreous state, 133-138, Butterworth,
London, 1960

- 27) H. F. W. Taylor, The Calcium Silicate
Hydrates, London, New York, 1974

- 28) F. P. Terraglio, R. M. Manganelli,
The absorption of atmospheric sulfur
dioxide by water solutions, J. Air
Pollution Contr. Assoc., 17, 403-406, 1967

- 29) W. Wendlandt, H. G. Hecht, Reflectance
spektroscopy, Intersc. Publ., New York, 1964

- 30) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross,
Molecular vibrations, McGraw-Hill, New
York, 1955

VERZEICHNIS DER
ABBILDUNGEN, TABELLEN UND ÜBERSICHTSTAFELN

Abbildungen

1)	Dreistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O}$	15
2)	Durchflußapparatur zur Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit von Glas	20
3)	Verhältnis der extrahierten Kalium- und Calciummengen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer	21
4-7)	Kalium- und Calciumextraktion in Abhängigkeit von der Versuchsdauer	22-24
8)	Apparatur zur Simulation der atmosphärischen Korrosion	26
9)	Strömungsmeßgerät	27
10)	Probenverteilung beim Angriff von CO_2 und H_2O	30
11)	Röntgendiffraktometerspektrum	34
12)	CaO/SiO_2 -Verhältnis von CSH-Phasen mit Bildungstemperatur unter 100°C	44

13)	SO ₂ -Löslichkeit in H ₂ O in Abhängigkeit vom SO ₂ -Partialdruck	47
14)	pH-Abhängigkeit der Na ⁺ - und Ca ²⁺ - Auslaugung eines Silicatglases	52
15)	Sättigungskurven im System K ₂ SO ₄ - CaSO ₄ - H ₂ O	55
16)	Versuchsanordnung für die Aufnahme der IR-Reflexionsspektren	59
17)	IRR-Spektrum von Kieselglas	61
18)	IRR-Spektren der untersuchten Gläser im unbehandelten Zustand	62
19)	IRR-Spektrum von CaCO ₃	64
20)	IRR-Spektrum von CaSO ₄ 1/2 H ₂ O	64
21)	IRR-Spektren von Glas 1, unbehandelt; 1, 2, 3 Wochen bewittert	66
22)	IRR-Spektren von Glas 2, ebenso	68
23)	IRR-Spektren von Glas 3, ebenso	68
24)	IRR-Spektren von Glas 4, ebenso	70
25,26)	IRR-Spektren von Glas Altenberg, ebenso	72

27)	IRR-Spektren der Gläser 1-4 und Altenberg, 3 Wochen bewittert	74
28)	IRR-Spektrum von Glas Altenberg; Bande bei 840 cm^{-1}	78
29)	IRR-Spektren der 4 Modellgläser mit Angabe des absoluten Reflexionsver- mögens	80
30)	IRR-Spektren von K- und Ca-Silicatglas	81
31)	IRR-Spektren von Kieselglas und Glas 4; korrodiert und mit HCl ausgelaugt	85
32)	H ₂ O-Deformationsschwingung im IRR-Spektrum von Glas 4	87
33-36)	Bilder bewitterter Glasoberflächen	94,95

Tab.	1	Zusammensetzung der untersuchten Gläser	16
Tab.	2	Ergebnisse der Auslaugung durch Wasser	24
Tab.	3	Versuchsbedingungen der Meßreihen	31
Tab.	4	Trennstellenkonzentration in den Gläsern 1-4	79
Tafel	1	Verteilung der Verwitterungs- produkte nach 1 Woche auf den Proben der mittleren Lage	38
Tafel	2	Verteilung der Verwitterungs- produkte nach 2 und 3 Wochen Bewitterung mit SO_2 und CO_2	40,41
Tafel	3	$I_{\text{BS}}/I_{\text{TS}}$ -Werte von Glas 1 und 2 nach 1, 2, 3 Wochen Bewitterung	91

DANKSAGUNG

Mein herzlicher Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H. J. Oel für die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit, die Bereitstellung der notwendigen Mittel und die wertvollen Hinweise bei der Diskussion der Ergebnisse,

Herrn Dr. H. A. Schaeffer für die Anregung zu dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft, die zahlreichen Ratschläge und seine persönliche Unterstützung und Förderung meiner wissenschaftlichen Interessen.

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg und Herrn Dipl.-Chem. I. Hussla vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg für ihre Hilfe bei der Interpretation der IR-Spektren und

dem British Council für die Gewährung eines zweimonatigen Studienaufenthalts an der Universität York.

Zu danken habe ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften III, besonders Frau K. Piper für die Arbeiten am REM und im Photolabor, Frau G. Röder für die Analysen mit der AAS, Frau Ch. Sografos für das Schleifen der Proben, den Herren H. Hädrich und A. Zaschka für den Bau der elektronischen Steuergeräte, Herrn H. Lachenmayr für viele praktische Hinweise, den Herren L. Kern, K. Sandner und E. Schreier

für die Anfertigung verschiedener Vorrichtungen, Herrn J. Mecha für die Übersetzung der Literaturstelle 18 aus dem Russischen und Herrn Händel für die Ausführung der Glasbläserarbeiten.

Schließlich gilt mein Dank Frau E. Heckel für die Gestaltung der äußeren Form der Arbeit sowie allen denen, insbesondere meiner Frau, die mich durch ihren Zuspruch ermuntert haben.

LEBENS LAUF

9. 3. 1949 geboren in Nürnberg als Sohn von
Horst Weigel und seiner Ehefrau
Inge, geb. Prophet
- 1955 - 1959 Grundschule in Nürnberg
- 1959 - 1969 Willstätter Gymnasium Nürnberg
28. 6. 1969 Abitur
- 1969 - 1975 Studium an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
Fachrichtung Werkstoffwissenschaften
27. 4. 1972 Diplom-Ingenieur Vorprüfung
30. 4. 1975 Diplom-Ingenieur Hauptprüfung
- Diplomarbeit: ESR-Untersuchungen
an Vanadin-Zirkon-Farbkörpern
- 1976 - 1979 Promotion am Institut für Werkstoff-
wissenschaften, Lehrstuhl III, der
Universität Erlangen-Nürnberg
bei Prof. Dr. H.-J. Oel
- März-April 1978 Studienaufenthalt am Department of
Physics der Universität York, GB
- seit 27.4.1973 verheiratet mit Ute Weigel,
geb. Nywlt

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197